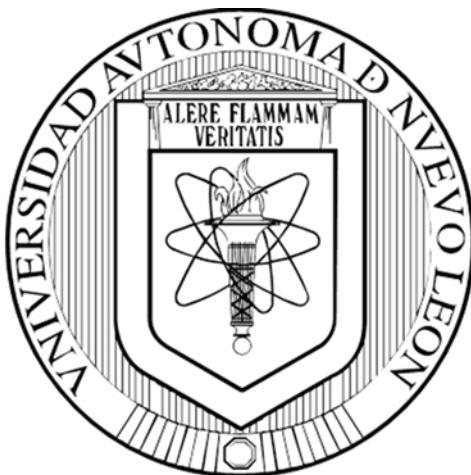


**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN  
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**



**MODELACIÓN MATEMÁTICA DE LA ADSORCIÓN DE  
Cu (II) Y Pb (II) CON RESIDUOS SÓLIDOS DE CAFÉ MODIFICADOS  
QUÍMICAMENTE**

**POR**

**JESÚS BOTELLO GONZÁLEZ**

**COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE  
DOCTOR EN CIENCIAS CON ORIENTACIÓN EN PROCESOS  
SUSTENTABLES**

**OCTUBRE, 2019**

## **MODELACIÓN MATEMÁTICA DE LA ADSORCIÓN DE Cu (II) Y Pb (II) CON RESIDUOS SÓLIDOS DE CAFÉ MODIFICADOS QUÍMICAMENTE**

Aprobación de la Tesis:

---

Dr. Felipe de Jesús Cerino Córdova  
Presidente

---

Dr. Ricardo Gómez González  
Secretario

---

Dr. Refugio Bernardo García Reyes  
Vocal

---

Dr. José Angel Loredó Medrano  
Vocal

---

Dr. Alejandro Juan Álvarez Guerra  
Vocal

---

Dra. Ma. Araceli Hernández Ramírez  
Sub-Directora de Estudios de Posgrado

**MODELACIÓN MATEMÁTICA DE LA ADSORCIÓN DE Cu (II) Y Pb (II) CON  
RESIDUOS SÓLIDOS DE CAFÉ MODIFICADOS QUÍMICAMENTE**

Aprobación de la Tesis:

---

Dr. Felipe de Jesús Cerino Córdova  
Director

---

Dra. Nancy Elizabeth Dávila Guzmán  
Co-Directora

---

Dr. Eduardo Soto Regalado  
Revisor

---

Dr. Refugio Bernardo García Reyes  
Revisor

---

Dr. Ricardo Gómez González  
Revisor

---

Dra. Margarita Loreda Cancino  
Revisora

---

Dr. José Angel Loreda Medrano  
Revisor

---

Dr. Alejandro Juan Álvarez Guerra  
Revisor Externo

---

Dra. Ma. Araceli Hernández Ramírez  
Sub-Directora de Estudios de Posgrado

## RESUMEN

Jesús Botello González. Fecha de Graduación: Septiembre, 2019

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ciencias Químicas

Título de Estudio: MODELACIÓN MATEMÁTICA DE LA ADSORCIÓN DE Cu (II) y Pb (II) CON RESIDUOS SÓLIDOS DE CAFÉ MODIFICADOS QUÍMICAMENTE

Número de páginas: 113

Candidata para el grado de Doctor en Ciencias  
con Orientación en Procesos Sustentables

Área de Estudio: Procesos Sustentables

**Propósito y Método del Estudio:** La presencia de metales potencialmente tóxicos como el Cu (II) y Pb (II) en acuíferos y efluentes industriales representa un serio problema de salud debido a su alta toxicidad, no biodegradabilidad y capacidad de bioacumulación. En este trabajo, se ha estudiado la eliminación de estos contaminantes individualmente y como una mezcla binaria, utilizando residuos de café sólido modificados con ácido cítrico 0,6 M como adsorbente y se implementó un modelo matemático basado en el mecanismo de intercambio iónico para dilucidar el equilibrio de adsorción. La caracterización de los residuos de café modificados mostró un valor de pH a nivel de punto de carga cero de 2.97 y una alta concentración de grupos carboxílicos, que son susceptibles de intercambio iónico. Además, la cuantificación de iones intercambiables confirmó que el principal mecanismo de adsorción es el intercambio iónico de iones metálicos con los protones presentes en la superficie del adsorbente.

**Contribuciones y conclusiones:** Se analizaron los datos experimentales del equilibrio de adsorción individual y binario utilizando un modelo basado en un enfoque fenomenológico. El modelo fenomenológico se comparó con los modelos empíricos de adsorción sólido-líquido de Freundlich y Langmuir. Los resultados mostraron que las capacidades de adsorción de Cu (II) y Pb (II) individualmente fueron 1.46 y 1.18 meq / g, y en una mezcla binaria fueron 1.36 y 1.21 meq / g, respectivamente, a pH 5 y 30 ° C. Además, los coeficientes de separación del modelo de intercambio iónico revelaron el predominio de los protones como un ion intercambiable, que está de acuerdo con la evidencia experimental. Finalmente, el coeficiente de correlación mostró que el modelo propuesto predice con precisión el equilibrio de adsorción.

FIRMA DEL ASESOR: \_\_\_\_\_

## DEDICATORIAS

*A mis queridos hijos, Jesús Eduardo y Natalia Valentina*

*(que Dios los bendiga siempre),*

*mi esposa Elena,*

*mis padres Elva María y Cleto Jesús,*

*y mis hermanas Elva y Elizabeth*

*Muchas gracias por su amor y cariño.*

## AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer a los doctores: Dr. Felipe de Jesús Cerino Córdova y Dra. Nancy Elizabeth Dávila Guzmán, por haber aceptado ser mis directores de tesis y guía invaluable en este proceso de mi vida profesional, al maestro Manuel López Reyes por despertar en mí el gusto por las matemáticas, al Dr. Erardo Mario Elizondo Villarreal que fue mi fuerza impulsora en maestría, así como al Dr. Eduardo Soto Regalado, director de la Facultad de Ciencias Químicas, por su valioso interés en mi superación profesional y humana, a todas las personas que amablemente participan en la revisión del presente trabajo y a los excelentes colegas/amigos de la facultad por compartirme sus conocimientos e impulsarme continuamente a lograr este objetivo personal/profesional.

A la Universidad Autónoma de Nuevo León por sus programas de becas al trabajador universitario para la realización de mis estudios, a la Facultad de Ciencias Químicas y muy especialmente a todo el personal del Departamento de Ingeniería Química.

A mi familia por el apoyo moral que siempre me ha brindado, a mis amigos, a mis alumnos, auxiliares y a todas las personas que contribuyeron de una forma u otra en la realización de este trabajo

Y, por último, al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por el apoyo parcial brindado a través de la beca No. 329590 que me inspiró a comenzar este proyecto de investigación y ya por amor propio y con mis propios recursos, la obtención del grado de Doctor en Ciencias.

— *Jesús Botello González*

## TABLA DE CONTENIDO

Capítulo	Página
<b>1. INTRODUCCIÓN .....</b>	<b>1</b>
1.1 MÉTODOS PARA EL TRATAMIENTO DE AGUA CONTAMINADA CON METALES PESADOS.....	3
<b>2. ANTECEDENTES .....</b>	<b>8</b>
2.1 TIPOS DE ADSORBENTES .....	8
2.2 RESIDUOS AGROINDUSTRIALES .....	9
2.2.1 CÁSCARAS DE COCO.....	9
2.2.2 CÁSCARA DE ARROZ .....	10
2.2.3 FRUTO DE LA PALMA .....	11
2.2.4 BAGAZO DE FRUTA.....	12
2.2.5 CÁSCARA DE NUECES .....	13
2.3 RESIDUOS DE CAFÉ .....	14
2.3.1 CONSUMO DE CAFÉ A NIVEL MUNDIAL .....	15
2.3.2 PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS DEL CAFÉ RESIDUAL .....	15
2.3.3 RESIDUOS SÓLIDOS DE CAFÉ COMO MATERIAL ADSORBENTE.....	17
2.4 MODELOS CONVENCIONALES DE ISOTERMAS DE ADSORCIÓN .....	26
2.4.1 MODELOS DE ADSORCIÓN MONOCOMPONENTE .....	27
2.4.2 MODELOS DE ADSORCIÓN MULTICOMPONENTE.....	28
2.5 ISOTERMAS DE ADSORCIÓN POR INTERCAMBIO IÓNICO .....	30
2.5.1 ISOTERMAS DE ADSORCIÓN POR INTERCAMBIO IÓNICO INDIVIDUAL.....	31
2.5.2 ISOTERMAS DE ADSORCIÓN POR INTERCAMBIO IÓNICO BINARIO .....	34
2.6 ADSORCIÓN EN COLUMNA EMPACADA.....	38
<b>3. HIPÓTESIS Y OBJETIVOS DEL PROYECTO.....</b>	<b>51</b>
3.1 HIPÓTESIS.....	51
3.2 OBJETIVO GENERAL .....	51
3.3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	52
<b>4. MATERIALES Y MÉTODOS .....</b>	<b>53</b>



4.1 MATERIALES Y EQUIPOS .....	53
4.1.1. REACTIVOS.....	53
4.1.2 RESIDUOS DE CAFÉ (RC) .....	53
4.1.3 EQUIPOS DE LABORATORIO .....	54
4.2 DISPOSICIÓN DE RESIDUOS.....	54
4.3 METODOLOGÍA .....	55
4.3.1 MODIFICACIÓN QUÍMICA DE RESIDUOS DE CAFÉ.....	55
4.3.2 DETERMINACIÓN DE LOS SITIOS ACTIVOS.....	55
4.3.3 DETERMINACIÓN DEL PUNTO DE CARGA CERO ( $PH_{PCC}$ ).....	57
4.3.4 CONTENIDO EXTRAÍBLE DE CALCIO.....	57
4.3.5 ESTUDIO DE EQUILIBRIO DE ADSORCIÓN EN LOTES .....	58
4.3.6 DETERMINACIÓN DE CATIONES INTERCAMBIABLES.....	59
4.4 DETERMINACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE $Cu$ (II) Y DE $Pb$ (II) EN SOLUCIÓN ACUOSA.....	59
4.5 ANÁLISIS DE REGRESIÓN NO LINEAL .....	60
<b>5. RESULTADOS Y DISCUSIONES .....</b>	<b>62</b>
5.1. CARACTERIZACIÓN DE LOS RESIDUOS DE CAFÉ MODIFICADO.....	62
5.1.1 ESPECTROS DE INFRAROJO CON REFLECTANCIA TOTAL ATENUADA (ATR-FTIR).....	62
5.1.2 PUNTO DE CARGA CERO ( $PH_{PCC}$ ) .....	63
5.1.3 TITULACIÓN POTENCIOMÉTRICA .....	65
5.1.4 DETERMINACIÓN DE CALCIO EXTRAÍBLE Y CATION INTERCAMBIABLE .....	68
5.2 ISOTERMA DE ADSORCIÓN DE $Cu$ (II) Y $Pb$ (II) SOBRE LOS RC MODIFICADOS.....	68
5.3 MODELO ESTUDIADO PARA LA ADSORCIÓN BINARIA EN EL EQUILIBRIO.....	74
5.4 ISOTERMA DE ADSORCIÓN COMPETITIVA DE $Cu$ (II) Y $Pb$ (II) .....	77
5.5 MODELO PROPUESTO PARA LA ADSORCIÓN INDIVIDUAL Y BINARIA EN COLUMNA .....	85
5.6 SIMULACIÓN DE CURVAS DE ROMPIMIENTO DE LA ADSORCIÓN BINARIA EN COLUMNA .....	88
<b>CONCLUSIONES.....</b>	<b>98</b>
<b>BIBLIOGRAFÍA.....</b>	<b>101</b>
<b>APÉNDICES.....</b>	<b>109</b>
<b>APÉNDICE A. DIAGRAMAS DE ESPECIACIÓN .....</b>	<b>109</b>
<b>APÉNDICE B. MÉTODO NUMÉRICO DE CRANK-NICHOLSON.....</b>	<b>112</b>

## LISTA DE TABLAS

Tabla	Página
I Límites máximos permisibles de diferentes metales pesados en las descargas de aguas residuales y el peligro que representa a la salud.	2
II Composición química y mineral del café residual.	16
III Equipos de laboratorio utilizados.	54
IV Condiciones de operación del espectrómetro de absorción atómica.	60
V Grupos funcionales del RCM (b, mmol/g) y sus pKa.	66
VI Parámetros estimados de las isothermas individuales de Langmuir, Freundlich, Redlich - Peterson e intercambio iónico usando los datos experimentales de adsorción del Cu (II) y Pb (II) sobre residuos de café modificado con ácido cítrico 0.6 M.	72
VII Comparación de la máxima capacidad de biosorción de diferentes adsorbentes (meq/g).	73
VIII Parámetros estimados de las isothermas binarias de Langmuir, Freundlich, Redlich - Peterson e intercambio iónico usando los datos experimentales de adsorción del Cu (II) y Pb (II) sobre residuos de café modificado con ácido cítrico 0.6 M.	82
IX Comparación de la máxima capacidad de biosorción de diferentes adsorbentes en sistema multicomponente (meq/g).	85

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura</b>	<b>Página</b>
1. Esquema de curva de ruptura teórica.	39
2. Esquema de la transferencia de masa en materiales porosos.	41
3. Ejemplo de curva de rompimiento de una columna empacada.	43
4. Elemento diferencial de una columna empacada.	44
5. Espectro de infrarrojo del residuo sólido de café natural y modificado con ácido cítrico.	63
6. Determinación del punto de carga cero del residuo sólido de café modificado con ácido cítrico.	64
7. Mecanismo de reacción de la celulosa con el ácido cítrico	65
8. Titulación potenciométrica del café modificado.	66
9. Isotherma de adsorción de Cu (II) sobre residuos de café modificado con ácido cítrico 0.6 M a 30 °C y pH 5. Las líneas representan la isoterma de Langmuir, Freundlich e intercambio iónico.	70
10. Isotherma de adsorción de Pb (II) sobre residuos de café modificado con ácido cítrico 0.6 M a 30 °C y pH 5. Las líneas representan la isoterma de Langmuir, Freundlich e intercambio iónico.	71
11. Isotherma de adsorción competitiva de Cu (II) sobre residuos de café modificado con ácido cítrico 0.6 M a 30 °C y pH 5. Los marcadores representan los datos experimentales, las superficies son generadas con cada modelo estudiado.	79
12. Isotherma de adsorción competitiva de Pb (II) sobre residuos de café modificado con ácido cítrico 0.6 M a 30 °C y pH 5. Los marcadores representan los datos experimentales, las superficies se generan con cada modelo estudiado.	81
13. Superficies de isothermas de adsorción por intercambio iónico competitivo sobre residuos de café modificado con ácido cítrico 0.6 M	

- a 30 °C y pH 5. La superficie con líneas es construida con el modelo para plomo y la de rejilla para cobre. 84
14. Simulación de curvas de rompimiento de la mezcla binaria equimolar de Cu (II) 0.25 meq/L y Pb (II) 0.25 meq/L para un tiempo de contacto de cama vacía de 18 min. con un por ciento hueco de 36, un radio de partícula de 0.38 mm, coeficiente de transferencia de masa externa de  $2.7 \times 10^{-12}$  m/s, capacidad máxima de adsorción de 1.389 y 1.241 meq/g para Cu (II) y Pb (II) respectivamente y parámetros de equilibrio a estas condiciones. 89
15. Simulación de curvas de rompimiento de Cu (II) 0.5 meq/L en la mezcla binaria con Pb (II) 0.25 meq/L para diferentes EBCT's con coeficiente de transferencia de masa externa de  $2.7 \times 10^{-11}$  m/s, capacidad máxima de adsorción de 1.389 meq/g y parámetros de equilibrio a estas condiciones. 91
16. Simulación de curvas de rompimiento de Cu (II) 0.5 meq/L en la mezcla binaria con Pb (II) 0.25 meq/L con EBCT de 16 min. para diferentes longitudes de empacado con coeficiente de transferencia de masa externa de  $2.7 \times 10^{-11}$  m/s, capacidad máxima de adsorción de 1.389 meq/g y parámetros de equilibrio a estas condiciones. 93
17. Simulación de curvas de rompimiento de Cu (II) para diferentes coeficientes de dispersión axial, en una mezcla binaria equimolar de 0.25 meq/L con Pb (II) con EBCT de 18 min., coeficiente de transferencia de masa externa de  $2.7 \times 10^{-12}$  m/s, capacidad máxima de adsorción de 1.389 meq/g y parámetros de equilibrio a estas condiciones. 95
18. Simulación de curvas de rompimiento de Pb (II) para diferentes coeficientes de dispersión axial, en una mezcla binaria equimolar de 0.25 meq/L con Cu (II) con EBCT de 18 min., coeficiente de transferencia de masa externa de  $2.7 \times 10^{-12}$  m/s, capacidad máxima de adsorción de 1.241 meq/g y parámetros de equilibrio a estas condiciones. 97

# **CAPÍTULO 1**

## **INTRODUCCIÓN**

El término de metales pesados se refiere a cualquier elemento químico metálico que tiene una masa atómica relativamente alta, entre 63.5 y 200.6 g/mol y una gravedad específica mayor a 5.0<sup>1</sup>. Los metales pesados son fuente de contaminación de forma natural y antropogénica y son considerados tóxicos a concentraciones superiores a los límites tolerables por el ser humano. De forma natural, los metales pesados se encuentran en pequeñas cantidades y son lixiviados de las rocas y minerales al estar en contacto con una corriente de agua superficial o subterránea. Es importante mencionar que la contaminación de origen antropogénico es la principal y más grave fuente de contaminación de metales pesados de los diferentes mantos acuíferos del planeta. Dentro de estas, son los residuos provenientes de industrias mineras, metalúrgicas, productoras de baterías, pigmentos, automóviles, etc. quienes constituyen la mayor fuente de contaminación de agua con diferentes metales, inclusive los efluentes de sus plantas de tratamiento de agua contienen una cantidad considerable de metales

que algunas veces exceden los límites máximos permisibles establecidos en las normas internacionales de descargas de aguas residuales<sup>2</sup>.

Los metales pesados representan un peligro para la salud dada sus características de acumulación, no biodegradabilidad y toxicidad. En la Tabla I, se muestran los límites de tolerancia de algunos metales pesados, así como las consecuencias a la salud para el cuerpo humano. Los límites permisibles son establecidos en México a través de la Norma Oficial Mexicana 001-SEMARNAT-1996 y en Estados Unidos de América (EUA) por la USEPA, siglas en inglés de la Agencia para la Protección del Medio Ambiente de ese país. Los datos en la Tabla 1 muestran que los límites establecidos por la agencia americana son inferiores a los establecidos por la agencia mexicana, y se prevé que en un futuro la regulación mexicana sea más estricta, para lo cual se deberá contar con métodos de eliminación de metales más eficientes y económicos para poder cumplir con la normatividad.

**Tabla I.** Límites máximos permisibles de diferentes metales pesados en las descargas de aguas residuales y el peligro que representa a la salud<sup>3,4</sup>.

Metal	EUA USEPA (mg/L)	México (NOM- SEMARNAT-1996) (mg/L)	Peligros para la salud
Cadmio	0.005	0.1 – 0.4	Incrementa la desmineralización y fragilidad ósea hasta riesgo de fractura, fibrosis pulmonar y pérdida de peso.

Cromo	0.1	0.5 – 1.5	Náuseas, diarrea, daño de riñón e hígado, dermatitis, hemorragias internas y problemas respiratorios.
Cobre	1.3	4 – 6	Larga exposición causa irritación de nariz, boca y ojos, dolor de cabeza y estómago, diarrea y mareos.
Plomo	0.05	0.2 – 1	Complicaciones gastrointestinales, hipertensión, fatiga, anemia hemolítica, dolor abdominal, náuseas, constipación, pérdida de peso, disfunción cognitiva y depresión.
Mercurio	0.002	0.005 – 0.01	Gingivitis, dermatitis, problemas estomacales y renales, anorexia, dolor muscular agudo.

### 1.1 Métodos para el tratamiento de agua contaminada con metales pesados

Existen diversos métodos convencionales para el tratamiento de agua contaminada con metales pesados tales como precipitación química, intercambio iónico, osmosis inversa y separación con membrana, entre otros.

La precipitación química es un método eficiente y muy utilizado para la remoción de metales pesados en solución acuosa cuando la concentración de

los metales es alta. El método se basa en la reacción química entre el metal disuelto y una sustancia precipitante, en el cual se modifica el pH de la solución para formar nuevos compuestos insolubles que precipitan y pueden ser removidos por decantación y/o filtración. Este método es muy utilizado por su simplicidad, bajo costo de operación y alta eficiencia de eliminación, pero la presencia de agentes orgánicos disminuye su rendimiento, no es selectivo, se necesitan agentes coagulantes y floculantes para separar los metales del efluente y genera lodos tóxicos con alto costo de disposición final.

En lo que respecta al tratamiento por intercambio iónico, es posible eliminar metales pesados a bajas concentraciones, es altamente selectivo y es posible la recuperación de los metales por electrólisis. La presencia de calcio, sodio y magnesio pueden disminuir su rendimiento por saturación de la resina de intercambio; otras de las desventajas que se puede presentar con este tratamiento es que las resinas no son muy tolerantes al cambio de pH, los materiales orgánicos pueden envenenar la resina y se requiere que la solución contaminada sea pretratada para eliminar materiales en suspensión.

En lo que concierne al tratamiento por ósmosis inversa, se pueden obtener altos niveles de remoción, es un proceso fácilmente automatizado, no se provoca cambio en la composición química de las aguas residuales y es posible recuperar los metales pesados removidos. Sin embargo, este método presenta algunas



desventajas tales como bajo tiempo de vida con soluciones corrosivas, alto costo para remplazar la membrana, es un método que requiere de presiones muy altas y mantenimiento frecuente para su buen funcionamiento, es de mediana selectividad y tolerancia a los cambios de pH y es necesaria la separación de partículas insolubles o en suspensión afín de evitar la saturación de las membranas<sup>5</sup>.

En general, las principales desventajas de algunos de estos métodos son su alto costo operativo, alta generación de residuos y baja eficiencia de remoción a baja concentración de contaminantes<sup>2</sup>. Una de las alternativas que ha sido investigada en décadas recientes, es la utilización de procesos de adsorción dada su efectividad en la remoción de metales pesados a bajas concentraciones mediante adsorbentes de origen orgánico tales como algas, bacterias, hongos y residuos agroindustriales, a los cuales se les denomina “biomasa”, y cuya principal ventaja es su bajo costo y disponibilidad en grandes cantidades, además de ser ambientalmente amigables<sup>6-8</sup>. Estos adsorbentes de bajo costo, son residuos de la industria agrícola, vinícola y de alimentos<sup>9,10</sup>. La capacidad de adsorción de la biomasa se debe a la cantidad de los grupos funcionales presentes en los compuestos orgánicos que la constituyen<sup>11</sup>. Los recursos agrícolas y forestales, así como los de la industria alimenticia, constituyen una fuente valiosa de materiales lignocelulósicos. La biomasa vegetal está compuesta principalmente por celulosa, hemicelulosa y lignina, que son los

componentes principales de las paredes celulares de las plantas, junto con pectina, proteínas, extractos y compuestos inorgánicos<sup>12</sup>.

La celulosa es un polímero rígido y lineal de subunidades de glucosa, y es el componente estructural de la pared celular primaria de las plantas. Por su parte las hemicelulosas son polímeros ramificados de C-5, C-6 que se encuentran junto con la celulosa en casi todas las paredes celulares de las plantas que incluyen los polisacáridos xilano, glucuronoxilanos, arabinoxilanos, glucomananos y xiloglucanos, que están formados por diferentes monómeros de azúcar. Y finalmente, la lignina es un compuesto fenólico heterogéneo que carece de estructura primaria y consiste en una serie irregular de unidades de fenilpropano sustituidas con hidroxilo y metoxi enlazadas de manera diversa<sup>13,14</sup>. La lignina llena los espacios en la pared celular entre la celulosa, la hemicelulosa y la pectina y está unida covalentemente a la hemicelulosa que forma enlaces cruzados entre diferentes polisacáridos de plantas que confieren resistencia mecánica a las paredes celulares<sup>15</sup>.

Los extractos de la madera están constituidos por compuestos de pared celular no estructurales que pueden solubilizarse con solventes de diferente polaridad. Estos productos químicos existen como monómeros, dímeros y polímeros, y su función en la pared celular es proporcionar protección contra la invasión de patógenos. Los extractos son una gran variedad de compuestos orgánicos que incluyen hidrocarburos, ácidos grasos, compuestos polifenólicos y taninos condensados<sup>16</sup>.

Por otra parte, la simulación matemática de los procesos de adsorción es una herramienta de gran importancia para interpretar, entender, escalar y optimizar el proceso de adsorción en lote y en sistemas continuos.

Debido a lo anterior, en el presente trabajo se estudiará el proceso de adsorción de metales pesados utilizando residuos sólidos de café modificados químicamente en un sistema en lote y en un sistema en continuo en columna empacada (como inicio de un proyecto a corto plazo) para ampliar el conocimiento de este proceso y potencializar su aplicación en tratamiento de aguas contaminadas con metales pesados.

## **CAPÍTULO 2**

### **ANTECEDENTES**

#### **2.1 Tipos de adsorbentes**

Los tipos de sustratos de origen biológico que se han investigado para la preparación de biosorbentes incluyen biomasa microbiana (bacterias, arqueas, cianobacterias, hongos filamentosos, levaduras y microalgas), algas marinas (macroalgas), desechos industriales (desechos de alimentos fermentados y no fermentados, lodos activos y anaerobios), residuos agroindustriales (residuos de frutas / vegetales, paja de arroz, salvado de trigo, pulpa de remolacha azucarera, cáscaras de soja, residuos de café, etc.), residuos naturales (residuos vegetales, aserrín, cortezas de árboles, hierbas) y otros materiales (quitosano, celulosa, etc.)<sup>17,18</sup>.

## 2.2 Residuos Agroindustriales

### 2.2.1 Cáscaras de coco

Las cáscaras de coco son productos de desecho y, por lo general, están disponibles en abundancia en los países tropicales. El alto nivel de tanino en la cáscara de coco lo convierte en un buen adsorbente de metales. Los estudios realizados por Oyedeji y Osinfade (2016) demostraron que el pH de las soluciones de trabajo influye significativamente en el proceso de adsorción, las mayores capacidades de adsorción fueron obtenidas a pH 5 donde las capacidades de remoción para el Pb (II), Cu (II) y Fe (III) fueron de 28.2, 46 y 47 mg/g. Los datos experimentales de adsorción de Fe (III) y Cu (II) con cáscara de coco fueron mejor representados por la isoterma de Freundlich, mientras que para los datos experimentales del Pb (II) fueron mejor representados por la isoterma de Langmuir<sup>19</sup>. Amuda *et al.* (2007) estudiaron la cáscara de coco sin modificar y modificada con quitosano y quitosano con ácido fosfórico donde este último mostró un mejor rendimiento de remoción para 25 mg / L de zinc que fue de 60.41 vs. 50.93 mg/g mientras la capacidad de adsorción sin modificación fue de 45.14 mg/g a pH 6, 30 g / L de adsorbente, 3 h de contacto y temperatura de solución de 25 °C. Las capacidades de adsorción de las cáscaras de coco modificadas también fueron bien representadas por la isoterma de Langmuir y Freundlich pero fueron mejor ajustadas por el modelo de Langmuir<sup>20</sup>.

### 2.2.2 Cáscara de arroz

El arroz es una de las principales fuentes de alimentos en algunos países y su consumo se ha incrementado en gran medida especialmente en los países del sudeste asiático. Debido a la alta disponibilidad, los residuos producidos a partir de la cascara de arroz han sido uno de los adsorbentes de bajo costo más estudiados para eliminar los metales pesados en el agua

En un estudio realizado por Rehman *et al.* (2011), la cáscara de arroz ordinaria fue modificada con polianilina con el fin de mejorar su capacidad de adsorción. De todos los factores estudiados, pH, tiempo de contacto, velocidad de agitación y temperatura, se encontró que la cáscara de arroz modificada con polianilina mostró la mayor eliminación de Cd (II) que fue de 5.128 mg/g en comparación con la polianilina (0.165 mg/g) y el aserrín de *Eucalyptus camaldulenses* modificado con polianilina (4.739 mg/g) lo cual indica que la capacidad de adsorción de la cáscara de arroz modificada con polianilina fue 31 veces superior a la polianilina y 1.07 veces al del aserrín modificado. Las capacidades de adsorción experimentales obtenidas con la cáscara de arroz modificada con polianilina y el aserrín modificado con polianilina fueron modeladas adecuadamente con la isoterma de Langmuir, mientras que en el caso de la polianilina el modelo de Freundlich fue el que mejor se ajustó a los datos experimentales. Otra de las ventajas mostrada por la cáscara de arroz modificada en este estudio, es su capacidad de reutilizarse después de un ciclo

de desorción para la regeneración de los adsorbentes. Se encontró que el ácido nítrico es un buen eluyente para la desorción de Cd (II) de todos los adsorbentes en comparación con el ácido clorhídrico, ácido sulfúrico y ácido acético<sup>21</sup>.

Con el fin de mejorar la capacidad de adsorción de la cáscara de arroz, Foo *et al.* (2011) trataron la cáscara químicamente con KOH y K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> y compararon su capacidad de adsorción con otros adsorbentes activados con diferentes sustancias químicas. La cáscara de arroz activada con K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> mostró una capacidad de adsorción mayor que fue de 441.52 mg/g seguida de la modificada con KOH de 362.60 mg/g en comparación con los otros adsorbentes, como el bambú con H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (286.10 mg/g), el tallo de algodón con KOH (294.12 mg/g), el polvo de madera de pino con ZnCl<sub>2</sub> (200.00 mg/g), el polvo de café con KOH (99.43 mg/g) y la cáscara de durian natural (284.00 mg/g). Esto se debe al aumento del área de la superficie BET, el área de la superficie externa y el tamaño de los poros, lo que influyó en el proceso de adsorción<sup>22</sup>.

### 2.2.3 Fruto de la palma

Las plantaciones para producir aceite de palma es una de las actividades agrícolas más lucrativas en Malasia. Todos los años se producen toneladas de aceite de palma y productos del fruto de la palma. Issabayeva *et al.* (2010) evaluaron la capacidad de adsorción del carbón activado de cáscara de palma para eliminar iones de cobre de soluciones acuosas y demostraron que el Cu (II)

fue adsorbido mejor a pH 5 que a pH 3, 30.8 mg/g vs. 18.6 mg/g. La presencia de agentes complejantes como el ácido bórico y malónico no mejoraron la capacidad de absorción de cobre. Además, observaron una menor capacidad de adsorción en presencia de ácido malónico que probablemente se deba a las complejas formaciones entre el agente y el metal investigado. También estudiaron la adsorción de los iones de cobre sobre el carbón activado de la cáscara de la palma en soluciones que contenían iones de plomo y mostraron que la capacidad de adsorción del cobre no era significativamente diferente en comparación con el sistema de adsorción individual considerando que la captación de iones de plomo en carbón activado se redujo sustancialmente en presencia de iones de cobre, especialmente a pH 5<sup>23</sup>.

#### 2.2.4 Bagazo de fruta

El bagazo de fruta es el residuo fibroso de la extracción del jugo de fruta. Normalmente es abundante en las industrias alimentarias después de la producción o envasado masivo de alimentos y bebidas. Diferentes estudios han demostrado que el bagazo de la fruta contiene una gran cantidad de grupos funcionales hidroxilo y fenólico, los cuales tienen la capacidad de disminuir la concentración de los metales pesados en el agua (Farinella *et al.* 2007). El bagazo de uva de la producción de vino mostró potencial para eliminar el cadmio



y el plomo con una capacidad de adsorción máxima de 0,479 y 0,204 mmol/g estimados a partir de la isoterma de Langmuir<sup>24</sup>.

### 2.2.5 Cáscara de nueces

Los anacardos modificados con ácido sulfúrico mostraron un gran potencial para eliminar Cu (II), Cd (II), Zn (II) y Ni (II) con una capacidad de adsorción máxima de 406.6, 436.7, 455.7 y 456.3 mg/g respectivamente en base a la isoterma de Langmuir (Kumar *et al.* 2012). Los estudios realizados por Kumar demostraron que el mejor valor de pH para obtener la mejor capacidad de adsorción de Cu (II) en los anacardos modificados fue pH 5 y la temperatura óptima fue de 30 °C, además se encontró que las concentraciones iniciales más bajas de metal alcanzaron más alta adsorción comparada con concentraciones altas debido al estado de saturación de los absorbentes<sup>25</sup>.

Por otra parte, la cascara de la semilla de ricino mostró tener más de cinco veces la capacidad de adsorción que el carbón activado que fue de 6.983 mg/g contra 1.385 mg/g en comparación con el mismo tiempo de contacto (300 min) a diferentes concentraciones iniciales (5, 10, 20 y 30 ppm) (Sen *et al.* 2010). La absorción de Cd (II) en la solución acuosa por la cascara de la semilla de ricino se vio afectada por el pH, encontrando que la eliminación de iones metálicos aumenta cuando el pH de la solución se incrementó de 3.0 a 6.0 debido a la superficie con carga negativa que atrajo al Cd (II)<sup>26</sup>.

Por su parte Chamarchy *et al.* (2001)<sup>27</sup> estudiaron la utilización de cáscaras de cacahuets modificadas con ácido cítrico como adsorbente y sus estudios demostraron una capacidad de adsorción de Cd (II), Cu (II), Pb (II), Ni (II) y Zn (II) similar a algunas de las resinas comerciales como Duolite GT-73 y carboximetilcelulosa.

Los estudios descritos en las anteriores secciones establecen que los residuos agrícolas pueden ser una alternativa viable para eliminar metales a bajo costo con modificaciones relativamente simples, motivo por el cual en esta tesis se estudió la utilización de residuos de café modificados químicamente.

## 2.3 Residuos de café

Uno de los residuos del sector agroindustrial que ha sido utilizado como adsorbente son los residuos sólidos del café quienes han demostrado poseer una adecuada capacidad para la adsorción de iones metálicos<sup>28-34</sup>. A pesar de ello, en los últimos años se han realizado investigaciones con el fin de incrementar su capacidad de adsorción mediante modificaciones químicas<sup>35,36</sup>.

### 2.3.1 Consumo de Café a nivel mundial

El café es una de las bebidas más consumidas en el mundo, siendo el segundo producto más comercializado después del petróleo<sup>37</sup>. Actualmente, más de 80 países cultivan diferentes tipos de café siendo Brasil, Vietnam, Colombia e Indonesia los principales productores a nivel mundial; mientras que México ocupa el séptimo lugar en la producción de este producto<sup>38</sup>.

La Organización Internacional de Café reportó un consumo mundial de  $3.0 \times 10^9$  toneladas de café soluble durante los años 2017 y 2018<sup>39</sup>, lo cual deriva en la generación de millones de toneladas de residuos sólidos de café. Debido a la gran disponibilidad de este residuo, diversas investigaciones se han centrado en su revalorización analizando su uso potencial en la producción de biodiesel<sup>40</sup>, compostaje<sup>41</sup> así como material adsorbente<sup>28,30–33,36,42,43</sup>.

El residuo de café (RC) es el desecho sólido que se produce en el proceso de preparación del café instantáneo o de cafeteras. La abundancia de RC ha sido motivo de estudio por varios investigadores como material adsorbente<sup>32</sup>.

### 2.3.2 Propiedades físicas y químicas del café residual

El estudio realizado por Ballesteros *et al.* en el 2014<sup>44</sup> sobre café residual mostro que los polisacáridos son los componentes más abundantes de este tipo de residuo. Los azúcares se polimerizan en estructuras de celulosa y

hemicelulosa, que cuando se suman corresponden al 51.50 p/p de su composición en peso seco (Tabla II). La manosa es el azúcar principal en la hemicelulosa. En términos de composición de azúcares, está compuesto por 37.03% de manosa, 31.90% de galactosa, 24.08% de glucosa y un 6.99% de arabinosa.

Se encontró que el café residual tiene un nivel de cenizas de 1.30 p/p en donde una variedad de elementos minerales que incluyen potasio, calcio, magnesio entre otros, están presentes en su composición donde el potasio sobresale por ser el elemento mineral más abundante (Tabla II). Los minerales más importantes presentes se consideran micronutrientes esenciales para la salud humana.

**Tabla II.** Composición química y mineral del café residual.

<b>Composición química (g/100 g materia seca)</b>		<b>Composición mineral (mg/kg de material seco)</b>	
Celulosa (glucosa)	12.40 ± 0.79	Potasio	11,700 ± 0.01
Hemicelulosa	39.10 ± 1.94	Calcio	1,200 ± 0.00
Arabinosa	3.60 ± 0.52	Magnesio	1,900 ± 0.00
Manosa	19.07 ± 0.85	Azufre	1,600 ± 0.00
Galactosa	16.43 ± 1.66	Fósforo	1,800 ± 0.00
Xilosa	Nd	Hierro	52.00 ± 0.50
Lignina	23.90 ± 1.70	Aluminio	22.30 ± 3.50
Insoluble	17.59 ± 1.56	Estroncio	5.90 ± 0.00
Soluble	6.31 ± 0.37	Bario	3.46 ± 0.05
Grasa	2.29 ± 0.30	Cobre	18.66 ± 0.94
Cenizas	1.30 ± 0.10	Sodio	33.70 ± 8.75
Proteínas	17.44 ± 0.10	Manganeso	28.80 ± 0.70
Nitrógeno	2.79 ± 0.10	Boro	8.40 ± 1.10
Carbón/nitrógeno (C/N)	16.91 ± 0.10	Zinc	0.40 ± 0.20

Fibra dietética total	$60.46 \pm 2.19$	Cobalto	$15.18 \pm 0.05$
Insoluble	$50.78 \pm 1.58$	Yodo	$< 0.10$
Soluble	$9.68 \pm 2.70$	Níquel	$1.23 \pm 0.59$
		Cromo	$<0.54$
		Molibdeno	$<0.08$
		Vanadio	$<0.29$
		Plomo	$<1.60$
		Selenio	$<1.60$
		Galio	$<1.47$
		Estaño	$<1.30$
		Cadmio	$<0.15$

Nd, no detectada

En cuanto las características estructurales del café residual, los autores concluyen que, en términos de porosidad, el café tiene una mesoporosidad poco desarrollada dado que la cantidad de  $N_2$  adsorbida fue muy baja y se determinó que no existe microporosidad en este tipo de material. Adicionalmente, reportan un área superficial de  $4.3 \text{ m}^2/\text{g}$  con un volumen total de poros de  $0.004 \text{ cm}^3/\text{g}$ <sup>45</sup>.

### 2.3.3 Residuos sólidos de café como material adsorbente

Los residuos de café como adsorbente se han utilizado para eliminar compuestos orgánicos e inorgánicos de las soluciones acuosas. La modificación química puede incrementar el número de sitios activos en el material, mejorar sus propiedades de intercambio iónico y formar nuevos grupos funcionales que favorecen la captación de metales. Sin embargo, algunas modificaciones de los adsorbentes naturales pueden ser muy costosas. En el caso de utilizar algunos

desechos como fuentes para la producción de carbón activado, existe un problema grave: el costo de regeneración. Los costos de la adsorción de carbón activado son relativamente altos y los costos altos limitan su uso en aplicaciones a gran escala. Los costos de inversión consisten en los costos de los equipos (bombas, tuberías y sistemas de monitoreo). Los costos operativos dependen principalmente del precio del adsorbente. Los costos se reducen cuando se reduce el consumo de adsorbente por unidad de volumen de aguas residuales tratadas. Además, los costos de regeneración y reactivación y los costos de eliminación del adsorbente gastado se deben tener en cuenta cuando se estiman los costos totales de adsorción. El adsorbente gastado puede incluir sustancias tóxicas y deben tratarse como desechos peligrosos. Si un adsorbente es de bajo costo, pero difícil de regenerar, no podría ser económico y atractivo para su uso. Los adsorbentes naturales como el café residual pueden ser utilizados más provechosamente que el carbón activado derivado de desechos agroindustriales<sup>46</sup>.

Boonamnuayvitaya *et al.* (2004) investigaron el uso de residuos de café pirolizados para producir carbón activado mezclados con arcilla como adsorbente para eliminar iones de metales pesados en solución. Se investigaron algunos factores que afectan la adsorción, como la temperatura de pirólisis, la relación en peso de residuos de café pirolizados con arcilla y el tamaño de partícula. Las capacidades de adsorción del adsorbente para  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  y  $\text{Ni}^{2+}$  se determinaron mediante el modelo de isoterma de Langmuir a un

pH entre 7 - 9 obteniendo una máxima capacidad de adsorción de 39.5, 31.2, 19.5, 13.4 y 11 mg/g respectivamente, con una temperatura de pirólisis óptima de 500 °C, una relación en peso de residuos de café pirolizados con arcilla de 80:20 y un tamaño de partícula de 4 mm<sup>29</sup>.

Tokimoto *et al.* (2004)<sup>30</sup> estudiaron la adsorción de Pb (II) sobre 5 tipos de granos de café de diferentes países: Coffea robusta (Tailandia), C. arábica (20% Bourbon, 80% Típica) (Guatemala), C. arábica (Típica) (Jamaica), C. arábica (Kent) (Tanzania) y C. arábica (Típica) (Hawái), Estos residuos fueron tratados en tres diferentes formas: con ácido perclórico (café desnaturalizado), dietil éter (café sin grasa) y agua hirviendo (eliminación de colorantes). Los resultados obtenidos con el modelo de Langmuir revelaron que la cantidad de Pb (II) adsorbido en un proceso en lote disminuyó al desnaturalizar las proteínas que contiene el café. Por otra parte, el café libre de grasas y hervido también presentaron una menor capacidad de adsorción del contaminante (0.6 mg/g y 0.5 mg/g respectivamente) comparados con la capacidad máxima de adsorción obtenida con el café sin tratar (0.7 mg/g). Los autores concluyeron que las estructuras moleculares de las proteínas y lípidos desempeñan un rol importante en el proceso de adsorción del café dado a que en los experimentos llevados a cabo observaron que el adsorbente con mayor cantidad de proteínas fue el que más adsorbió.

Oliveira *et al.* en 2008<sup>28</sup> realizaron un estudio para la remoción de Cu (II), Cd (II), Zn (II) y Cr (VI) en solución acuosa por medio de cascara de café. Los

estudios de biosorción fueron realizados en un sistema por lotes en función del tiempo de contacto, la concentración inicial del ion metálico, la concentración de biosorbente y el pH de la solución. Un tiempo de contacto de 72 h aseguró el logro del equilibrio para Cu (II), Cd (II) y Zn (II) no así para el Cr (VI) una vez que su isoterma de adsorción no es asintótica. Los resultados indicaron que el tiempo para alcanzar el equilibrio se ve ligeramente afectado por la concentración inicial de sorbato, pero establecen que está más bien influido por la naturaleza del ion metálico en solución. La eficiencia de sorción después del equilibrio fue mayor para Cu (II) (7.5 mg/g), seguida de Cd (II) (6.9 mg/g) y Zn (II) (5.6 mg/g). Aunque no se alcanzó el equilibrio en el caso de los iones Cr (VI), su capacidad de adsorción fue de 7.0 mg/g. La capacidad de adsorción mejoró a medida que disminuían las concentraciones de iones metálicos. Los datos de equilibrio de adsorción experimental fueron bien representados por el modelo de Langmuir.

Los resultados experimentales obtenidos demostraron que las cáscaras de café presentaron un mejor rendimiento de adsorción para bajas concentraciones de iones metálicos. Después de aumentar la concentración inicial de metal de 50 a 100 mg / L, la capacidad de adsorción disminuyó a 6.8, 6.3, 3.4 y 5.2 mg/g para Cu (II), Cd (II), Zn (II) y Cr (VI) respectivamente. La capacidad máxima de adsorción de las cáscaras de café fue mayor que la de otros residuos no tratados, como el bagazo de caña de azúcar, la cáscara de cacao, la cáscara de plátano y naranja y los cascos de cacahuete. Se observó que, para Cu (II) y Cr (VI), la cantidad de iones metálicos adsorbidos aumentaba



con la concentración de biosorbente debido al consiguiente aumento de sitios disponibles para que se lleve a cabo la adsorción.

Utomo *et al.* (2006)<sup>31</sup> condujeron una investigación sobre el efecto que tiene la concentración de partículas de café molido sobre la adsorción de iones metálicos divalentes a diferentes valores de pH de donde se concluye que el porcentaje de ion metálico adsorbido a un pH óptimo de 5 aumenta con la concentración de adsorbente de café, Las capacidades de adsorción se investigaron utilizando soluciones de pH 5.0 que contenían 3.0 g/L de residuos de café y concentraciones de los iones metálicos  $Pb^{+2}$ ,  $Cd^{+2}$ ,  $Zn^{+2}$  y  $Cu^{+2}$  en el rango de 20 - 200  $\mu M$ . Los resultados experimentales de adsorción se ajustaron mejor a la isoterma de Langmuir con lo cual se obtuvo una máxima capacidad de adsorción de 0.2388 mmol  $Pb^{+2}$ /g, 0.1032 mmol  $Cd^{+2}$ /g, 0.0575 mmol  $Zn^{+2}$ /g y 0.0306 mmol  $Cu^{+2}$ /g. Se observó una buena eficiencia de adsorción a valores de pH entre 4 y 7 que es probablemente el rango de pH de muchas aguas residuales. La capacidad de adsorción fue prácticamente la misma para concentraciones de los iones metálicos estudiados por debajo de aproximadamente 10 mg/L, pero a niveles por encima de 100 mg/L se excedió la capacidad del café como adsorbente. Lo cual demuestra que la adsorción con biomasa es muy efectiva pero solo a bajas concentraciones de metales.

El uso potencial de café molido gastado para la eliminación de cobre fue investigado por Dávila *et al.* (2012)<sup>33</sup>. Los experimentos de adsorción fueron realizados en sistemas por lotes, teniendo como objetivo principal la

determinación de las isothermas y cinéticas de adsorción, Las capacidades de adsorción experimentales fueron mejor ajustadas al modelo de Freundlich. Los resultados que obtuvieron mostraron un aumento en la captación de iones de cobre al aumentar la concentración inicial del metal. La capacidad de adsorción fue estudiada a diferentes concentraciones de adsorbato (0,1–1,0 mM) pasando de 0.097 mmol/L con la concentración más baja a 0.214 mmol/L que fue la capacidad máxima obtenida, cuando la concentración de cobre fue de 1 mM. También analizaron el efecto que tiene la velocidad de agitación (100–400 / min).

En los estudios realizados por estos autores, se demostró que la biosorción de iones de cobre en el adsorbente de café estaba principalmente relacionada con la liberación de iones de calcio e hidrógeno, lo que les permitió concluir que la capacidad de biosorción puede atribuirse al mecanismo de intercambio iónico con iones de calcio e hidrógeno que neutralizan los grupos carboxilo e hidroxilo de la biomasa. Los estudios de transferencia de masa mostraron que la resistencia a la transferencia de masa externa se reduce a velocidades de agitación  $> 200$  /min al obtener un aumentado en el coeficiente de transferencia de masa que pasó de  $1.59 \times 10^{-4}$  m/s con una agitación a 100 /min a  $2.5 \times 10^{-4}$  m/s a más de 200 /min.

Kyzas *et al.* (2012)<sup>32</sup> estudiaron la eliminación de Cu (II) y Cr (VI) de soluciones acuosas con residuos de café de cafeterías sin ningún tratamiento adicional (CSTA), solo secados al aire ambiente, y residuos de café tratados (CCTA) que se lavaron con agua destilada para eliminar la suciedad y el color,

secados a 105 °C durante 5 h en un horno de convección y luego, tratados con una solución de formaldehído al 2% para reducir la lixiviación orgánica y evitar la formación de moho durante la adsorción por lotes. Además, estudiaron el efecto del pH y la influencia de la velocidad de agitación en su capacidad de adsorción. A pH = 2, la capacidad de adsorción fue de 4.5 mg/g en el caso de Cu (II), y 7.5 mg/g en el caso de Cr (VI) para la adsorción en CSTA y CCTA, respectivamente, luego los incrementos aumentaron considerablemente hasta pH = 5 (Cu (II): 35 mg/g, CSTA; 38 mg/g, CCTA y Cr (VI): 30 mg/g, CSTA; 31 mg/g, CCTA), y posteriormente permanecieron casi constantes para pH más altos. No se estudiaron valores de pH superiores a 8 ya que predomina la precipitación de metales pesados. En todos los casos, la adsorción de iones sobre los residuos de café tratados (CCTA) presentó mayores porcentajes de remoción de metales. Esto se puede explicar teniendo en cuenta que las impurezas de los residuos compiten y dificultan la adsorción del metal. La explicación del fenómeno de adsorción estuvo asociada principalmente a los grupos funcionales ácidos y básicos débiles presentes en los residuos de café. De la teoría de los equilibrios ácido-base se desprende que a  $2 < \text{pH} < 7$ , la unión de los cationes de metales pesados en el adsorbente se determina principalmente por el estado de disociación de los grupos ácidos débiles, tales como los grupos carboxilo ( $-\text{COOH}$ ). Al aumentar el pH de la solución, hay un número menor de iones de hidrógeno en la superficie del adsorbente y más ligandos están expuestos a cargas negativas, lo que resulta en una mayor adsorción de cobre. Para ambos

metales pesados, el pH óptimo seleccionado para los experimentos de adsorción fue de 5. Esto fue decidido al considerar y adoptar algunas limitaciones, ya que: (i) el cobre impone un valor de pH límite de 5, por encima del cual su precipitación comienza en forma de hidróxido insoluble; (ii) la hidrólisis de Cr (VI) producirá predominantemente especies aniónicas a valores de pH bajos, por lo que se requiere una superficie predominantemente cargada positivamente para su eliminación eficiente.

Los datos de equilibrio se ajustaron con éxito al modelo de Langmuir, Freundlich y Langmuir-Freundlich (L-F) siendo este último el que mejores coeficientes de correlación generó. La máxima capacidad de adsorción de los residuos de café tratados que se alcanzaron fue de 70 mg/g para el Cu (II) y 45 mg/g para el Cr (VI) a pH 5 y una velocidad de agitación de 140 rpm.

Por otra parte, Cerino *et al.* (2013)<sup>35,36</sup> realizaron un estudio en lote para la remoción de Pb (II) y Cu (II) sobre residuos de café con y sin modificación química con ácido cítrico. Los investigadores realizaron pruebas de adsorción a dos diferentes valores de pH, 4 y 5, y encontraron que al disminuir el pH de la solución en una unidad (de 5 a 4), la capacidad de adsorción de Pb (II) y Cu (II) se redujo en un 32 y un 24%, respectivamente, demostrando que los protones y las especies de metales compiten por los mismos sitios de adsorción; ya que para esos valores de pH (entre 3 y 4) los grupos carboxílicos están parcialmente protonados (constantes de equilibrio alrededor de 3.99 - 4.25) concluyendo al igual que otros investigadores<sup>47,48</sup>, que la capacidad de adsorción de metales en

materiales lignocelulósicos modificados con ácido cítrico disminuye al disminuir el pH de la solución. Además, demostraron que los RC modificados químicamente con ácido cítrico presentan una capacidad de adsorción 3.2 y 8.1 veces mayor para Pb (II) y Cu (II), con respecto al material de partida, respectivamente pasando de 0.24 a 0.77 mmol/L adsorbidos de Pb (II) a pH = 4 y aumentando de 0.19 a 1.53 mmol/L en el caso del Cu (II) a pH 5. Este comportamiento en la capacidad de adsorción fue debido al aumento de los grupos carboxílicos tras el tratamiento químico ya que se determinó una alta cantidad de grupos carboxilo (2.2 mmol/g) para el café modificado en comparación con el café sin modificar (0.92 mmol/g). Éste estudio concluye que los grupos carboxílicos desempeñan el papel principal en la adsorción de especies de Pb (II) y Cu (II) de soluciones acuosas sobre adsorbente modificado. El intercambio iónico entre protones de grupos carboxílicos (unidos al adsorbente modificado) y los cationes de metales pesados se sugiere como el mecanismo de adsorción más probable.

Del análisis bibliográfico realizado, se encontró que pocos estudios han sido realizados sobre la adsorción de soluciones multimetálicas, la importancia de realizar este tipo de estudios radica que en soluciones reales existe la presencia de más de un ion metálico, por lo cual es importante entender las interacciones que se producen en el proceso de adsorción, dado que los diferentes iones metálicos podrían competir por los mismos sitios activos del adsorbente. En el caso de residuos de café en la literatura analizada no se

encontró ningún estudio al respecto, por lo que se dispone de poca información que permita simular el proceso de adsorción de sistemas multicomponentes, lo cual es de suma importancia para una posible aplicación a nivel industrial. Una buena comprensión de la adsorción competitiva de metales sobre los residuos de café ayudaría a mejorar la precisión para predecir su comportamiento en la eliminación simultánea de dos o más solutos. Adicionalmente, la información relativa a la eliminación de iones metálicos de soluciones multimetálicas es relativamente escasa, especialmente cuando el proceso se lleva a cabo en una columna empacada en modo continuo<sup>19,49–51</sup>. De allí radica la importancia del trabajo planteado en esta tesis de investigación, en donde se busca obtener un modelo fenomenológico que describa la adsorción simultánea de Cu (II) y Pb (II) en el residuo de café en lote y en columna basada en un mecanismo de intercambio iónico.

## 2.4 Modelos convencionales de isothermas de adsorción

La mayoría de los trabajos de adsorción por lotes para sistemas individuales y multicomponente reportan isothermas de adsorción ajustadas por los modelos de Langmuir, Freundlich y Redlich - Peterson y/o modificaciones de ellos<sup>11,49,50,52–54</sup>.

### 2.4.1 Modelos de adsorción monocomponentes

El modelo de Langmuir<sup>55</sup> (Ec. 1), considera que la adsorción se realiza en monocapa con un número finito de sitios idénticos con la misma energía de adsorción de cada sitio y la inexistencia de interacción entre las moléculas adsorbidas y los sitios activos contiguos.

$$q = \frac{q_{\max} K C}{1 + K C} \quad (1)$$

Donde  $q$  es la cantidad adsorbida por unidad de peso de adsorbente (mmol/g),  $C$  es la concentración en el equilibrio del adsorbato (mmol/L) y  $q_{\max}$  (mmol/g) y  $K$  (L/mmol) son las constantes de Langmuir relativas a la capacidad máxima de adsorción y la energía de adsorción, respectivamente.

Por otra parte, el modelo de Freundlich<sup>56</sup> (Ec. 2) se basa en la adsorción en superficie heterogénea con sitios activos que tienen diferentes energías de adsorción en varias capas.

$$q = k C^{1/n} \quad (2)$$

Donde  $k$  ( $L^{1/n} \text{ mmol}^{1-1/n} / \text{g}$ ) y  $n$  son constantes de ajustes del modelo, relacionadas con la capacidad e intensidad de la adsorción, respectivamente.

El modelo de Redlich-Peterson combina las características de las isothermas de Langmuir y Freundlich (Ec. 3).

$$q = \frac{aC}{1 + bC^\beta} \quad (3)$$

Donde  $a$  (L/g),  $b$  (L/mM) y  $\beta$  (adimensional) son constantes de la isoterma de Redlich – Peterson.

### 2.4.2 Modelos de adsorción multicomponente

La isoterma de adsorción en un sistema multicomponente es más compleja que las isotermas de un solo adsorbato. Las isotermas de adsorción de dos adsorbatos pueden ser representadas por una isoterma en tres dimensiones graficando la masa adsorbida de cualquiera de los dos adsorbatos contra las concentraciones de ambos, obteniéndose una superficie de adsorción. Los modelos se han generalmente obtenido, modificando las ecuaciones de las isotermas individuales a sistemas binarios o multicomponentes.

El modelo de Langmuir ampliado a un sistema de adsorción de  $n$  componentes<sup>57</sup> se expresa de la siguiente manera (Ec. 4) y fue desarrolla en base a los supuestos de que todos los sitios activos en el adsorbente son uniformes por naturaleza, todos los sitios adsorbentes están igualmente disponibles para todos los adsorbatos, los adsorbatos en el sistema multicomponente no tienen efecto de interacción y todo las moléculas contaminantes en las aguas residuales se adsorben en sitios activos



idénticos<sup>58,59</sup>. El modelo también asume que los sitios activos tienen una energía de adsorción uniforme<sup>60</sup>.

$$q_i = \frac{q_{m,i} K_i C_i}{1 + \sum_{j=1}^N K_j C_j} \quad (4)$$

Donde  $q_{m,i}$  y  $K_i$  son las constantes correspondientes a la isoterma de Langmuir para la adsorción individual.

La isoterma de Freundlich ampliada para la adsorción multicomponente es un modelo que se usa para sistemas heterogéneos cuando ocurre una interacción entre las moléculas adsorbidas<sup>61</sup> y se expresa de la forma siguiente<sup>62</sup> (Ec. 5)

$$q_i = k_i C_i \left( \sum_{j=1}^N a_{ij} C_j \right)^{1/n_i-1} \quad (5)$$

La constante  $k_i$  y el exponente  $n_i$  corresponden a la isoterma de adsorción individual de Freundlich. Los coeficientes de competitividad ( $a_{ij}$ ) representan la inhibición de la adsorción del componente  $i$  debido a la presencia del componente  $j$ .

El modelo de Redlich Peterson competitivo<sup>63,64</sup>, al igual que con los otros modelos, es una ampliación del modelo de la isoterma individual de Redlich-Peterson (Ec. 6)

$$q_i = \frac{a_i C_i}{1 + \sum_{j=1}^N b_j C_j^{\beta_j}} \quad (6)$$

Donde  $a_i$ ,  $b_i$  y  $\beta_i$ , son las constantes de la isoterma de adsorción individual de Redlich - Peterson.

## 2.5 Isotermas de adsorción por intercambio iónico

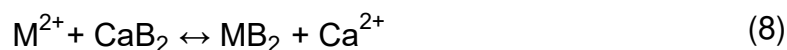
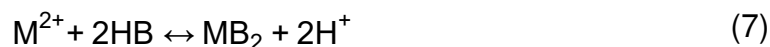
Intercambio iónico es un proceso en el cual los iones disociados en fase líquida son intercambiados por iones con cargas similares inmovilizados en la superficie del adsorbente sólido, esta se lleva a cabo mediante una reacción estequiométricamente reversible. El intercambiador iónico puede ser de origen polimérico, mineral, catiónico, aniónico, resina o membrana. El equilibrio de adsorción representado por isotermas de intercambio iónico considera la concentración de los diferentes iones presentes en la solución y el efecto interactivo que tienen estos iones con los sitios activos del adsorbente<sup>65</sup>. Del análisis bibliográfico realizado se encontró que existen pocos estudios de procesos de adsorción descritos mediante mecanismo de intercambio iónico<sup>65–</sup>

70.

### 2.5.1 Isotermas de adsorción por intercambio iónico individual

Liu *et al.* (2011)<sup>41</sup> explicaron la adsorción de plomo sobre *Typha angustifolia* en función del pH de la solución metálica. De acuerdo con estos autores, a pH ácido (2 y 4), el plomo es adsorbido sobre la superficie de la biomasa principalmente por intercambio iónico y complejación. Mientras que a valores de pH en el intervalo de 4 a 6, los mecanismos asociados a la adsorción de plomo son intercambio iónico, complejación y la formación de puentes de hidrógeno entre los átomos de oxígeno del hidróxido de plomo y el hidrógeno de los grupos funcionales. En el intervalo de pH de 6 a 8, los autores mencionan que los mecanismos dominantes son los puentes de hidrógeno y la complejación mientras que el intercambio iónico es despreciable.

Dávila *et al.* (2014)<sup>66</sup> demostraron que los residuos sólidos de café intercambian iones con los metales presentes en solución. El mecanismo de adsorción fue descrito considerando una reacción de intercambio iónico entre los cationes  $\text{Ca}^{+2}$  y protones  $\text{H}^+$  presentes en la superficie de los residuos sólidos de café como material adsorbente y los cationes  $\text{Cu}^{+2}$  y  $\text{Pb}^{+2}$  en solución. La reacción fue representada como sigue:



Donde  $M^{2+}$  representa el metal divalente ( $Cu^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ), HB representa los sitios de adsorción protonados, B representa los sitios de adsorción (hidroxílicos, carboxílicos) y  $CaB_2$  representa los sitios de adsorción neutralizados con los iones calcio. La normalidad total es expresada por la Ec. (9):

$$C^0 = C_M + C_H + C_{Ca} \quad (9)$$

Donde  $C^0$  es la normalidad total en meq/L,  $C_M$  es la concentración de iones metálicos en meq/L ( $Cu^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ),  $C_H$  y  $C_{Ca}$  son las concentraciones de iones hidrógeno y calcio en meq/L, respectivamente. Debido a que los sitios de adsorción se consideran ocupados por los iones inicialmente retenidos por los residuos sólidos de café tratados, la cantidad de sitios activos es la suma de las concentraciones en la fase sólida de los iones involucrados, representada por la Ec. (10):

$$Q_B = q_M + q_H + q_{Ca} \quad (10)$$

Donde  $Q_B$  es la cantidad de sitios activos en meq/g,  $q_M$ ,  $q_H$  y  $q_{Ca}$  representan la cantidad de iones metálicos pesados ( $Cu^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ), hidrógeno y calcio, en meq/g, respectivamente. La fracción equivalente de un componente en la fase líquida  $x_i$  es la relación entre su concentración en la fase líquida ( $C_i$ , en meq/L) y la normalidad de la solución líquida ( $C^0$ ):

$$x_i = \frac{C_i}{C^o} \quad (11)$$

De manera similar se obtiene la fracción en la fase sólida  $y_i$ , se obtiene de la relación entre la concentración en la fase sólida ( $q_i$  en meq/g) y la concentración de la solución en la fase sólida ( $Q_B$  en meq/g):

$$y_i = \frac{q_i}{Q_B} \quad (12)$$

La suma de las fracciones equivalentes en ambas fases deberá ser igual a 1:

$$x_M + x_H + x_{Ca} = 1 \quad (13)$$

$$y_M + y_H + y_{Ca} = 1 \quad (14)$$

Donde  $x_M$ ,  $x_H$  y  $x_{Ca}$  representan las fracciones de ion metálico pesado, hidrógeno y calcio en la fase líquida, respectivamente; mientras que  $y_M$ ,  $y_H$  y  $y_{Ca}$ , representan las fracciones del ion pesado, hidrógeno y calcio en la fase sólida. El factor de separación representa la selectividad relativa de una especie sobre otra, por lo que los factores de separación son definidos como siguen:

$$\alpha_H^M = \frac{y_M x_H}{x_M y_H} \quad (15)$$

$$\alpha_{Ca}^M = \frac{y_M x_{Ca}}{x_M y_{Ca}} \quad (16)$$

Donde  $\alpha_H^M$  y  $\alpha_{Ca}^M$  representan los factores de separación entre el ion metálico y el protón, y entre el ion metálico y el ion calcio, respectivamente. El factor de separación ha sido utilizado por diversos autores para describir las relaciones de equilibrio en el intercambio iónico multicomponente. Combinando las Ec. (13-16) se obtiene el modelo de equilibrio de intercambio iónico:

$$y_M = \frac{\alpha_{Ca}^M \alpha_H^M x_M}{x_M (\alpha_{Ca}^M \alpha_H^M - \alpha_H^M) + x_H (\alpha_H^M - \alpha_{Ca}^M) + \alpha_H^M} \quad (17)$$

Debido a que en la mayoría de los sistemas de aguas residuales industriales se encuentran presentes más de un ion metálico, es de gran relevancia analizar la capacidad de adsorción de los residuos sólidos de café en un sistema multicomponente. En el presente estudio se utilizará un modelo de intercambio iónico para la adsorción simultánea de Cu (II) y Pb (II) en solución.

### 2.5.2 Isotermas de adsorción por intercambio iónico binario

Chong *et al.* (1995)<sup>70</sup> propusieron un modelo fenomenológico de intercambio iónico entre el ion  $Ca^{+2}$  presente en el alga marina *Ascophyllum nodosum* y los iones metálicos  $Cu^{+2}$ ,  $Cd^{+2}$  y  $Zn^{+2}$  presentes en soluciones

binarias. El modelo obtenido por estos autores fue una ecuación de tipo Langmuir binaria. Sin embargo, durante el desarrollo de su modelo propuesto no fue considerado el intercambio que ocurre entre los iones  $H^+$  presentes en los sitios activos del adsorbente y los iones metálicos, razón por la cual se muestran altas desviaciones (21.6, 51.8 y 39.5 para los sistemas Cd – Zn, Cu – Cd y Cu – Zn respectivamente) entre las capacidades de adsorción experimentales y las obtenidas por el modelo.

Da Silva *et al.* en el año 2015<sup>65</sup> realizaron un estudio sobre el equilibrio químico del intercambio iónico para la adsorción binaria de  $Cu^{+2}$  y  $Ca^{+2}$  en alginato de calcio ya que es un biopolímero capaz de generar interacciones entre cadenas en presencia de cationes divalentes y trivalentes. En el caso del sistema de modelado con componentes binarios, el calcio fue considerado como un segundo ion. El uso del alginato como intercambiador de iones depende esencialmente de la distribución del equilibrio entre las fases. La representación de los datos de equilibrio se puede determinar utilizando isothermas de intercambio iónico, o incluso isothermas de adsorción.

El uso de isothermas de intercambio iónico tiene en cuenta la concentración de diferentes iones interferentes en la mezcla, es decir, considera el efecto de los contraiones que se presentan originalmente en la estructura del alginato. Tal efecto no tiene lugar cuando se usan las isothermas de adsorción, en las cuales solo se consideran los iones adsorbidos para el modelado<sup>71</sup>. En este estudio, se utilizaron los modelos multicomponentes de Langmuir, Freundlich, Langmuir-

Freundlich y Jain – Snoeyng para describir la adsorción binaria de  $\text{Cu}^{+2}$  y  $\text{Ca}^{+2}$ , los mejores resultados fueron obtenidos con la isoterma de Freundlich ( $R^2 = 0.988$ ). Por otro lado, también realizaron un análisis de datos por medio de la ley de acción de masas, específicamente con el modelo de Wilson que toma en cuenta la composición química presente en el proceso completo para describir la capacidad de adsorción de su biopolímero, los resultados indican que los datos experimentales se ajustan mejor al modelo de Wilson ( $R^2 = 0.994$ ).

Lin y Juang 2005<sup>72</sup> también utilizaron ambos conceptos (isotermas de intercambio iónico e isotermas de adsorción), para tratar la eliminación de metales pesados de soluciones acuosas utilizando las resinas Chelex 100 y Amberlite IRC 748 como intercambiadores de iones. Con respecto a la adsorción, aplicaron el modelo de Langmuir en el proceso de intercambio iónico, de acuerdo con la ley de acción de masas. Ambos modelos mostraron respuestas considerablemente cercanas a las condiciones experimentales, aunque el modelo conectado a la ley de acción masiva representó más satisfactoriamente el comportamiento real.

Sin embargo, aunque los modelos tradicionales presentan un resultado menos satisfactorio, estos son ampliamente utilizados debido a la simplicidad de los modelos de adsorción. El modelado por intercambio iónico se puede aplicar en diferentes configuraciones de reactor, como baño finito, lecho fijo o lecho fluidizado, aunque la capacidad de eliminación de iones metálicos en los procesos discontinuos y continuos puede ser diferente<sup>73,74</sup>.



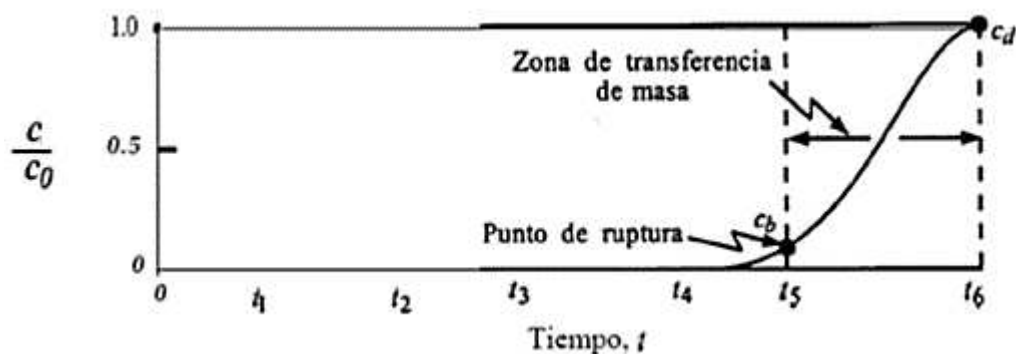
Según Preetha *et al.* (2007)<sup>75</sup>, quienes analizaron la capacidad de remoción del alginato de cromo proveniente de las algas *Rhizopus arrhizus*, mostraron que el sistema de lotes eliminó hasta 1.00 meq cromo / g alginato, mientras que en el sistema de lecho fijo tuvo una capacidad máxima de 3.45 meq cromo / g alginato.

Lamentablemente en este estudio, los datos de equilibrio obtenidos para el sistema de reactor por lotes no representaron efectivamente el equilibrio que tiene lugar cuando se usan columnas, por lo que los modelos aplicados se debieron ajustar de acuerdo con los datos experimentales obtenidos con el uso de columnas, argumentando que, la concentración disminuye con el tiempo en los sistemas por lotes, mientras que la alimentación es constante en los sistemas continuos<sup>74</sup>.

En el presente trabajo, se expondrá que ciertos parámetros obtenidos en la modelación por intercambio iónico en sistemas individuales juegan un rol muy importante en el desarrollo del modelo propuesto para describir el fenómeno de adsorción en sistema multicomponente llevado a cabo en sistema en lote y también (como trabajo a futuro), se mostrará por medio de simulaciones gráficas, la vinculación que tienen algunos parámetros del modelo obtenido en lote con el modelo para la adsorción continua en columna empacada utilizando el café modificado químicamente como adsorbente.

## 2.6 Adsorción en columna empacada

Las pruebas de adsorción en lote dan información fundamental en términos de cinética y capacidades de adsorción. Sin embargo, en la mayoría de las aplicaciones prácticas (industriales), la operación en columna empacada es el modo más adecuado, tanto desde el punto de vista económico como operacional. La eficiencia de su operación es evaluada mediante las curvas de ruptura, es decir, una representación de la concentración del efluente contaminante con respecto al tiempo. Estas curvas de ruptura (Fig. 1) son función de la geometría del adsorbente y las condiciones de operación. Las predicciones del tiempo de ruptura son realizadas a través de modelos matemáticos, los cuales son de gran utilidad para fines de escalamiento y de diseño del sistema de adsorción. Estos modelos matemáticos, pueden incluir diferentes fenómenos tales como: dispersión axial, resistencia a la transferencia de masa externa, difusión intraparticular (difusión en los poros y superficial) y el equilibrio de adsorción con el adsorbente<sup>76</sup>.

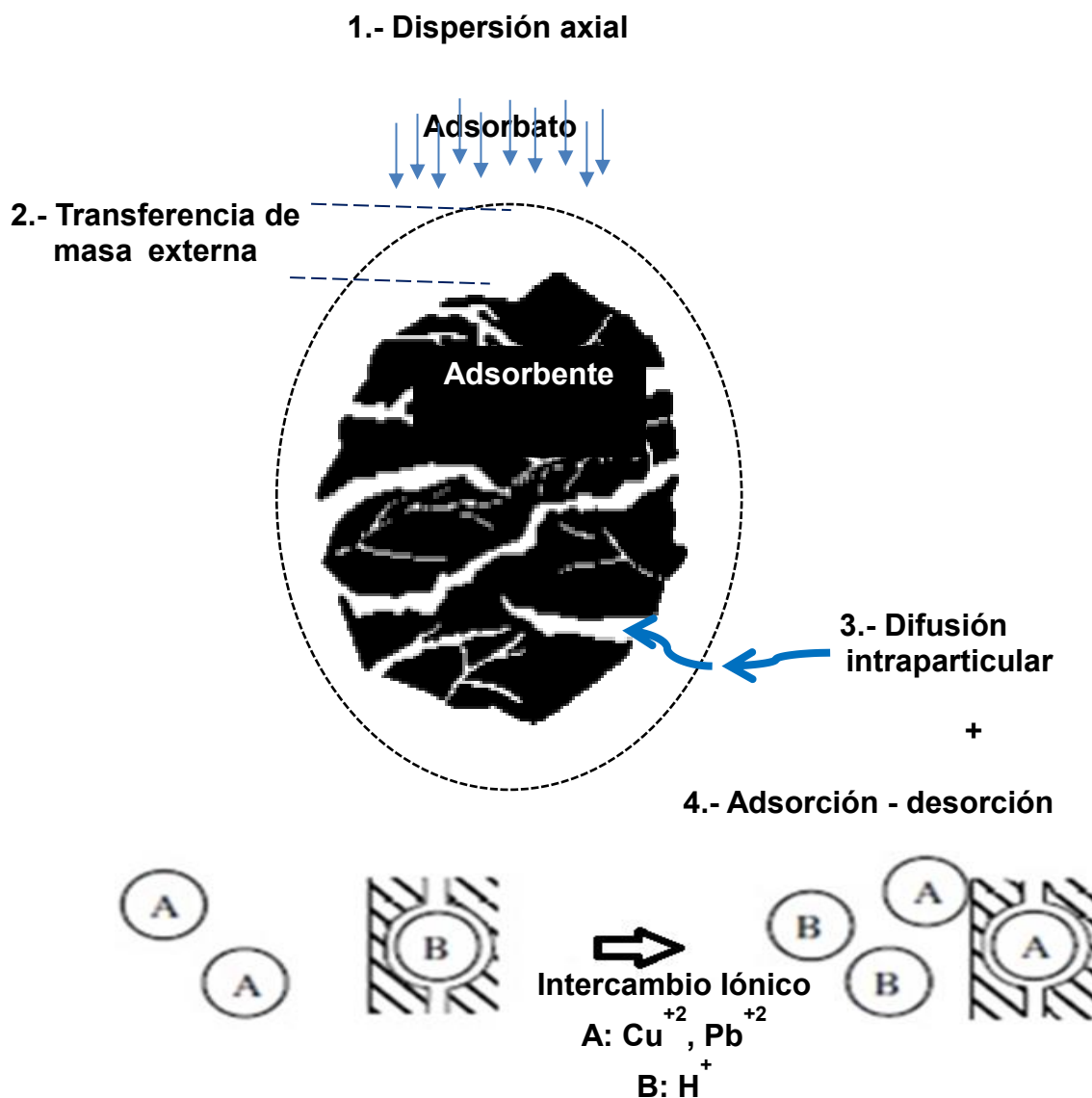


**Figura 1.** Esquema de curva de ruptura<sup>77</sup>.

La adsorción dinámica usualmente ocurre en un sistema abierto donde la solución de adsorbato pasa continuamente a través de una columna empacada con el adsorbente. Para la adsorción de columnas, determinar la curva de ruptura es un tema muy importante porque proporciona la información básica para el diseño de un sistema de adsorción de columnas. Sin información de la curva de ruptura, no es posible hacer un escalamiento racional de adsorción en columna para su aplicación real a nivel industria. Existen dos enfoques ampliamente utilizados para obtener la curva de avance de un sistema de adsorción: la experimentación directa o el modelado matemático. El método experimental podría proporcionar una curva de avance directa y concisa del sistema utilizado. Sin embargo, generalmente es un proceso indeseable que consume mucho tiempo y es costoso, particularmente para los contaminantes traza dado que se requiere un tiempo de residencia prolongado. Además, la curva de avance depende en gran medida de las condiciones experimentales, como la

temperatura ambiente y el tiempo de residencia. En lo que respecta al modelado matemático, éste es simple y se realiza fácilmente sin necesidad de pruebas experimentales<sup>78</sup>. A diferencia de la adsorción gas - sólido, en la adsorción líquido - sólido es teóricamente más difícil dar una descripción clara debido a las tres interacciones que compiten cuando se considera la adsorción física: adsorbato - agua, adsorbato - superficie, y agua - superficie. La extensión de la adsorción está determinada por la intensidad de las interacciones adsorbato - superficie en comparación con las interacciones adsorbato - agua y agua - superficie. Las interacciones adsorbato - superficie y agua - superficie están determinadas por la química de la superficie, y el adsorbato - agua está relacionado con la solubilidad del adsorbato<sup>79</sup>.

Para modelar una adsorción de columna líquido - sólido, se consideran 4 etapas de transferencia de masa (Fig. 2): (1) Transferencia de masa en fase líquida, incluida la transferencia de masa por convección y la difusión molecular; (2) difusión de la interfaz entre la fase líquida y la superficie exterior del adsorbente (es decir, difusión de la película); (3) transferencia de masa intraparticular que podría involucra la difusión de poros y la difusión superficial; y, (4) la reacción de adsorción – desorción.



**Figura 2.** Esquema de la transferencia de masa en materiales porosos.

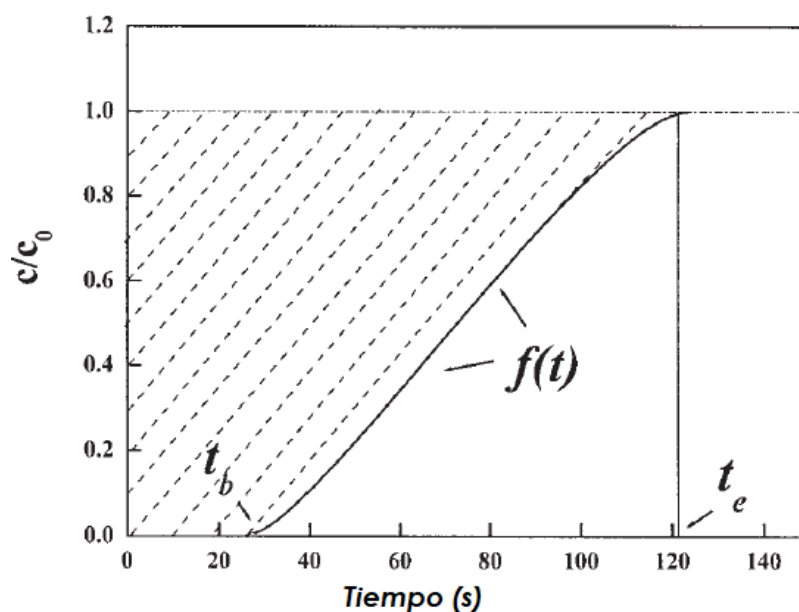
La dispersión axial es consecuencia de la difusión molecular y el mezclado del adsorbato en el fluido que ocupa los intersticios entre las partículas y puede llegar a ser un parámetro importante que afecte el rendimiento de las columnas

empacadas por ser uno de los mecanismos responsable de la ampliación de los perfiles de concentración en los adsorbedores de lecho fijo cuando el tamaño de partícula y/o el caudal sea sustancialmente menor de lo habitual<sup>79-81</sup>. La transferencia de masa externa se refiere al transporte del adsorbato desde el seno del fluido hasta la superficie del adsorbente a través de la película que rodea a la partícula adsorbente. La resistencia a la transferencia de masa externa es determinada por las condiciones hidrodinámicas y debe ser considerada en la modelación matemática del proceso de adsorción en columna empacada. La difusión intraparticular representa el transporte del adsorbato dentro del adsorbente, habitualmente se consideran dos mecanismos: a) a través del fluido que llena los poros del adsorbente (difusión de poro) y b) en las paredes del poro (difusión superficial). Este fenómeno es significativo cuando el adsorbente es microporoso (diámetro de poro  $< 2 \text{ nm}$ )<sup>79</sup>, por lo que en materiales meso y macroporosos, como es el caso de los residuos de café, este tipo de transporte puede ser despreciado.

El estudio de la adsorción en columna empacada se basa en la obtención y análisis de curvas de rompimiento (concentración de efluente *vs* tiempo ( $C$  *vs*  $t$ ), capacidad de adsorción/capacidad de adsorción máxima *vs* concentración/concentración total inicial ( $q/q_{\text{max}}$  *vs*  $C/C_0$ )), las cuales son función de la geometría del adsorbente y las condiciones de operación. La cantidad de iones metálicos adsorbidos por unidad de peso de los adsorbentes ( $q$ ,  $\text{mg} / \text{g}$ ) se puede calcular mediante la ecuación 18:

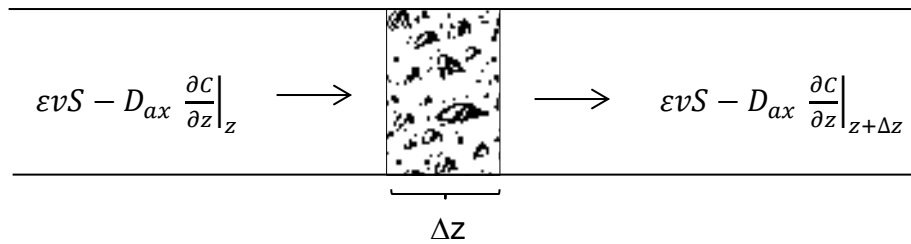
$$q = \frac{(t_e - \int_{t_b}^{t_e} f(t) dt) Q C_0}{W} \quad (18)$$

donde  $Q$ ,  $C_0$  y  $W$  representan el caudal volumétrico (ml/min), concentración de afluente (mg/ml) y peso seco del adsorbente empacado (g), respectivamente. La expresión  $t_e - \int_{t_b}^{t_e} f(t) dt$  representa el área de la sombra en la Figura 3 y se puede estimar a través de la integración.  $f(t)$ ,  $t_b$ , y  $t_e$  son funciones que representan la curva de efluente obtenida de un lecho fijo, el tiempo de avance (min) y el tiempo de agotamiento (min), respectivamente.



**Figura 3.** Ejemplo de curva de rompimiento de una columna empacada<sup>82</sup>.

La adsorción de un soluto en columna empacada puede ser modelada mediante el balance de masa en un elemento diferencial de la columna (Figura 4) de donde se obtiene una ecuación diferencial parcial que describe el fenómeno de transporte que ocurre durante el proceso.



**Figura 4.** Elemento diferencial de una columna empacada.

Debido a que el soluto es transportado a través del elemento diferencial tanto por difusión molecular como por el flujo axial, y que se acumula en la superficie y poros del adsorbente, la ecuación del balance de materia se define como el cambio del soluto en el flujo de entrada más el cambio del soluto por dispersión relativa de entrada menos el cambio del soluto en el flujo de salida menos el cambio del soluto por dispersión relativa de salida igual a la acumulación del soluto, quedando la ecuación diferencial parcial de segundo orden (Ec. 19)

$$v \left( \frac{\partial C}{\partial z} \right)_t + \left( \frac{\partial C}{\partial t} \right)_z + \frac{1 - \epsilon}{\epsilon} \left( \frac{\partial \bar{q}}{\partial t} \right)_z = D_{ax} \left( \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right)_t \quad (19)$$



Donde  $v$  es el promedio de la velocidad axial del fluido en los espacios intersticiales en unidades de longitud/tiempo,  $\epsilon$  es la fracción del espacio vacío de la cama en la columna,  $D_{ax}$  es el coeficiente de difusión axial efectivo del soluto,  $z$  es la distancia axial en unidades de longitud,  $t$  es tiempo en segundos,  $C$  es la concentración del soluto en la fase líquida en masa o moles de soluto por unidad de volumen del líquido y  $\bar{q}$  es la concentración del soluto promedio adsorbido en la fase sólida expresada en masa o moles de soluto por volumen o masa del adsorbente.

El primer término de la Ec. 19, representa la cantidad de soluto que fluye por convección hacia la dirección longitudinal del lecho menos la que fluye hacia afuera. El segundo término, representa la acumulación del soluto en el líquido. El tercer término es la acumulación del soluto en el sólido. El último término representa la dispersión axial del soluto en el lecho que provoca la mezcla de soluto y disolvente.

Si la solución presenta concentraciones diluidas de adsorbato, el balance de energía puede ser despreciable, lo cual resulta en un estudio puramente isotérmico. Además, cuando la relación entre el diámetro de partícula y el diámetro de la columna es mayor a  $20^{83}$  es posible asumir una pequeña caída de presión a través de la columna, un perfil de velocidad de tipo flujo pistón y gradientes de concentración radiales despreciables.

Escudero *et al.* (2013)<sup>84</sup> modelaron las curvas de rompimiento de mezclas binarias entre Cu (II), Cd (II), Ni (II) y Pb (II) usando residuos de tallos de uvas como adsorbente. El modelo matemático utilizado fue el de difusión de superficie homogénea incorporando el modelo de Langmuir extendido para predecir las isothermas de adsorción de las mezclas binarias el cual asume que el flujo pistón es en una sola dirección, las partículas se comportan como un medio pseudo homogéneo donde el soluto se difunde, se considera una limitada transferencia de masa externa y que el equilibrio líquido-sólido prevalece en la superficie externa. Sin embargo, estos autores no tomaron en cuenta las difusividades binarias y la dispersión axial en columna empacada.

Yu *et al.* (2014)<sup>8</sup> estudiaron la capacidad y cinética de adsorción individual de Cu (II), Cd (II) y Zn (II) en un sistema en lote y realizaron experimentos de adsorción dinámica en sistemas de un componente y las mezclas binarias y ternarias en columna empacada con residuos de hojas del árbol fénix modificadas con di anhídrido piromelítico. Los resultados mostraron que hubo un efecto antagónico en el proceso de adsorción competitivo en el sistema binario y ternario. La hoja modificada mostraba una alta selectividad hacia un ion metálico con un orden de afinidad de  $\text{Cu}^{+2} > \text{Cd}^{+2} > \text{Zn}^{+2}$ . El proceso de adsorción competitiva entre los tres metales fue investigado y modelado. Los modelos matemáticos utilizados durante la investigación para simular las curvas de rompimiento fueron los modelos de Yoon - Nelson, Wolborska y Bohart – Adams, y Yoon - Nelson modificado. El modelo de Yoon - Nelson original y modificado

fueron los que mejor simularon las curvas de rompimiento para los tres sistemas investigados, individuales, binarios y ternarios al mostrar valores muy cercanos a la unidad en cada una de sus correlaciones. En un sistema individual en sistemas continuos, las capacidades de adsorción fueron 34.5, 38.6 y 28.5 mg/g para  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Cd}^{+2}$  y  $\text{Zn}^{+2}$ , respectivamente. En el sistema Cu-Cd, las capacidades de adsorción disminuyeron a 32.2 y 19.2 mg / g para  $\text{Cu}^{+2}$  y  $\text{Cd}^{+2}$ , y se observaron disminuciones en la capacidad de adsorción de aproximadamente 7 y 50% para los dos iones metálicos. En lo concerniente al sistema Cd-Zn, se encontraron disminuciones de 32 y 43% para  $\text{Cd}^{+2}$  y  $\text{Zn}^{+2}$ . En el sistema ternario, las capacidades de adsorción para  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Cd}^{+2}$  y  $\text{Zn}^{+2}$  fueron 27.4, 16.5 y 9.0 mg/g, respectivamente, donde las reducciones para los tres iones metálicos fueron 21, 57 y 68%, respectivamente. Estos resultados sugieren que hubo un efecto antagónico en el proceso de adsorción. El modelo de Yoon - Nelson no requiere datos acerca de las características del sistema como podrían ser el tipo de adsorbente y la conformación física de la columna empacada<sup>85</sup> lo cual dista mucho de ser un modelo que represente fenomenológicamente el proceso de adsorción.

En la presente propuesta, se estudiará la capacidad de adsorción de los residuos sólidos de café modificados con ácido cítrico, mediante la realización de pruebas experimentales en sistemas en lote y para el estudio en columna empacada se harán simulaciones con el modelo desarrollado en este trabajo que nos permitan prever diferentes condiciones de operación como lo son el tiempo

de contacto de columna vacía, la altura de la columna, entre otras, para luego realizar futuras pruebas experimentales que validen el modelo obtenido.

Las aportaciones del presente trabajo serán el estudio de la remoción simultánea de Cu (II) - Pb (II) mediante residuos sólidos de café modificados químicamente donde los parámetros de equilibrio serán obtenidos mediante un modelo fenomenológico de intercambio iónico. En los estudios de columna de adsorción binaria con residuos sólidos de café modificados químicamente se propondrá un modelo matemático considerando dispersión axial, transferencia de masa externa y adsorción en equilibrio basada en intercambio iónico con el cual se realizarán simulaciones para describir la adsorción competitiva. Por lo cual se tiene el siguiente sistema de ecuaciones diferenciales y sus condiciones iniciales y de frontera:

$$q_{M1} = \frac{q_{max} \alpha_H^{M1} C_{M1}}{(\alpha_H^{M1} - 1) C_{M1} + (\alpha_H^{M2} - 1) C_{M2} + \left( \frac{\alpha_H^{M1}}{\alpha_{Ca}^{M1}} - 1 \right) C_{Ca} + C_o} \quad (17)$$

$$Dax \frac{\partial^2 C(z, t)}{\partial z^2} = v \frac{\partial C(z, t)}{\partial z} + \frac{\partial C(z, t)}{\partial t} + \left( \frac{1 - \epsilon}{\epsilon} \right) \frac{\partial q(z, t)}{\partial t} \quad (19)$$

$$\frac{\partial q(z, t)}{\partial t} = \frac{3 k_f}{R} (C(z, t) - C_{eq}) \quad (20)$$

$$C(z, t) = 0; \quad t = 0, \quad z > 0 \quad \text{C. I.}$$

$$C(z, t) = C_o; \quad t \geq 0, \quad z = 0 \quad \text{C's. F.}$$

$$\frac{\partial C(z, t)}{\partial t} = 0; \quad t \geq 0, \quad z = L$$

En donde; C.I.: Condición inicial, C's.F.: Condiciones Frontera

La Ec. 20, es conocida como la fuerza motriz de la difusión de la película y es comúnmente llamada fuerza lineal impulsora. La fuerza motriz de la difusión de la película es el gradiente de concentración ubicado en la región de la interfaz entre la superficie exterior de las partículas adsorbentes y la solución. Como primer paso de la adsorción, la difusión de la película predomina en cierta medida la tasa de captación global e incluso se convierte en la etapa de control en algunos casos. La difusión de la película de flujo se puede expresar en forma lineal al multiplicar su fuerza motriz con el coeficiente fenomenológico y debido a su forma matemática simple<sup>86</sup>, es la más utilizada para modelar la transferencia de masa externa del soluto que atraviesa la partícula delgada que cubre al adsorbente y donde  $k_f$  es el coeficiente de transferencia de masa externa,  $S_o$  es el área superficial del adsorbente por unidad de volumen del mismo,  $C$  es la concentración del adsorbato en la fase líquida y  $C_i$  es la concentración del adsorbato en el equilibrio a temperatura constante.

Las ecuaciones 11, 12, 17, 19 y 20 se combinan para obtener la ecuación diferencial parcial normalizada de segundo orden de tipo parabólica (Ec. 21), la

cual es el modelo matemático propuesto que describe la adsorción tanto individual como binaria (o multicomponentes) en columna empacada en donde para el caso mostrado en esta tesis se deberán considerar las propiedades texturales de los residuos de café modificado.

$$D_{ax} \frac{\partial^2 X(z, t)}{\partial z^2} = v \frac{\partial X(z, t)}{\partial z} + \frac{\partial X(z, t)}{\partial t} + \frac{q_{max}}{C_o} \left( \frac{1 - \epsilon}{\epsilon} \right) \frac{3 k_f}{R} (X(z, t) - X_{eq}) \quad (21)$$

Donde  $D_{ax}$  es el coeficiente de dispersión axial ( $m^2/s$ ),  $\epsilon$  es la fracción hueca,  $v$  es la velocidad intersticial ( $m/s$ ),  $q_{max}$  es la capacidad máxima de adsorción ( $meq/g$ ),  $C_o$  es la concentración inicial del ion metálico ( $meq/L$ ),  $k_f$  es el coeficiente de transferencia de masa externa ( $m/s$ ) y  $R$  es el radio de partícula promedio ( $m$ ).

La ecuación 21 puede ser resuelta numéricamente por el método de Crank - Nicholson (Apéndice B), el cual es el método más empleado para resolver ecuaciones diferenciales parciales parabólicas.

## **CAPÍTULO 3**

### **HIPÓTESIS Y OBJETIVOS DEL PROYECTO**

#### **3.1 HIPÓTESIS**

La adsorción en el equilibrio de sistemas monocomponentes y multicomponentes de Cu (II) y Pb (II) en sistemas en lotes con residuos sólidos de café modificados es determinada adecuadamente mediante un modelo matemático basado en intercambio iónico.

#### **3.2 OBJETIVO GENERAL**

Obtener un modelo matemático que describa la adsorción en el equilibrio de sistemas monocomponentes y multicomponentes de Cu (II) y Pb (II) en sistemas en lotes con residuos sólidos de café modificados químicamente considerando un mecanismo de adsorción mediante intercambio iónico.

### 3.3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Modificar químicamente el residuo de café utilizando ácido cítrico como agente modificante.
2. Determinar la capacidad de adsorción en el equilibrio de sistemas individuales y binarios de Cu (II) y Pb (II), utilizando residuos sólidos de café modificados químicamente como material adsorbente.
3. Obtener un modelo de intercambio iónico multicomponente para representar las isothermas de adsorción binarias de Cu (II) - Pb (II).
4. Modelar las isothermas de adsorción de mezclas binarias de Cu (II) - Pb (II) mediante el modelo de intercambio iónico multicomponente propuesto.



## **CAPÍTULO 4**

### **MATERIALES Y METODOS**

#### **4.1 Materiales y equipos**

##### **4.1.1 Reactivos**

Soluciones valoradas de hidróxido de Sodio 0.1 N (LeMont), ácido nítrico 0.1 N (LeMont), ácido clorhídrico 0.1 N (LeMont), estándares valorados de Cu (II) (Ricca Chemical Company) y Pb (II) (AccuStandard), ácido cítrico (LeMont), cloruro de sodio (J.T. Baker), nitrato de cobre hidratado (J.T. Baker), nitrato de plomo cristal (J.T. Baker), nitrato de plomo (Fermont).

##### **4.1.2 Residuo de café (RC)**

El RC utilizado en este trabajo de investigación fue recolectado de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de Nuevo León.

### 4.1.3 Equipos de laboratorio

El listado de los equipos de laboratorio utilizados en el desarrollo experimental de este estudio es mostrado en la Tabla III.

**Tabla III.** Equipos de laboratorio utilizados.

<b>Equipo Marca/Modelo</b>	<b>Aplicación</b>
Potenciómetro Orion/3Star	Medir la concentración de iones $H^+$ .
Balanza analítica AnD/HR200	Medición de la masa de reactivos y adsorbentes.
Agitador mecánico IKA/Eurostar6000	Agitación de soluciones
Espectrómetro de absorción atómica Thermo scientific SOLAAR 989	Medición de la concentración de metales pesados presentes en solución.
Bomba peristáltica Watson Marlow 323	Adsorción en columna empacada
Columna de boro silicato	Adsorción en columna empacada

### 4.2 Disposición de residuos

Los residuos generados durante el desarrollo de este proyecto fueron dispuestos en contenedores específicos de acuerdo con lo establecido por el departamento de residuos peligrosos de la Facultad de Ciencias Químicas, UANL.

## **4.3 Metodología**

### **4.3.1 Modificación química de residuos sólidos de café**

El residuo de café (RC) fue sometido a varios ciclos de lavado con agua destilada hasta obtener una solución incolora y se secó en una estufa a 50°C durante 24 horas. Luego, el RC se guardó en un recipiente cerrado y seco. La modificación química del RC fue similar al procedimiento propuesto por Zhu y col. (2008)<sup>48</sup>, 30 g de RC se agregaron a 210 mL de ácido cítrico (AC) 0.6 M y fueron calentados a 60°C por 12 h. Posteriormente, la temperatura se incrementó a 100°C por 90 min hasta evaporar la solución líquida. El RC obtenido fue secado a 100°C durante 24 h y en seguida lavado durante 1 h con 1 L de agua destilada a 60°C en agitación a 200 rpm. El RC se recuperó por filtración y al agua de lavado (10 ml) se le agregó 10 ml de  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  0.1 M con la finalidad de determinar la presencia de AC libre. Finalmente, cuando en la solución de lavado no se detectó la presencia de plomo precipitado, el RC se secó a 100°C durante 15 horas y se almacenó herméticamente hasta antes de su utilización.

### **4.3.2 Determinación de los sitios activos**

La cantidad de grupos funcionales y sus constantes de equilibrio del café modificado, fueron determinados experimentalmente por titulaciones

potenciométricas de acuerdo al método propuesto por Yun *et al.* (2001)<sup>87</sup> y aplicados a residuos agroindustriales por García-Reyes *et al.* (2008)<sup>88</sup>.

Este método considera la reacción de disociación de grupos funcionales y la constante de equilibrio dada en la Ec. (22):



Donde el número total de grupos es igual a la suma de los grupos protonados y los grupos funcionales disociados como se describe en la Ec. (23):

$$[b_j]_T = [b_jH] + [b_j^-] \quad (23)$$

En los experimentos de titulaciones potenciométricas la condición de electroneutralidad debe ser satisfecha, tal y como se muestra en la Ec. (24):

$$[Na^+]_{agregada} + [H^+] = \sum_{j=1}^n [b_j^-] + [OH^-] \quad (24)$$

Finalmente, combinando las ecuaciones (22, 23 y 24) se obtiene el modelo para estimar la cantidad de grupos funcionales y sus constantes de equilibrio tal y como se muestra en la Ec. (25):

$$[OH^-]_{agregada} = \sum_{j=1}^n \frac{b_j X}{1 + \frac{X}{K_j}} + \frac{K_w}{[H^+]} - [H^+] \quad (25)$$

Los resultados de las titulaciones ácido-base usando RC modificado fueron utilizados para determinar los valores de los parámetros  $b$  y  $pK_a$  mediante la regresión no lineal de la Ec. (25)

#### **4.3.3 Determinación del punto de carga cero (pHPCC)**

El  $pH_{PCC}$  del RC fue determinado por un procedimiento similar al reportado por Babic y Milojic (2001). En matraces de aforación conteniendo una solución 0.1 M de NaCl, fueron agregados diferentes volúmenes de HCl 0.1 N o NaOH 0.1 N hasta un volumen de 40 mL de solución. Las soluciones preparadas fueron agregadas a tubos cónicos de 50 mL conteniendo el RC modificado. Finalmente, se colocaron en agitación durante dos días a 200 rpm. El pH final de las soluciones fue medido. El  $pH_{PCC}$  fue determinado al valor de pH en donde la curva de titulación potenciométrica presenta una meseta.

#### **4.3.4 Contenido extraíble de calcio**

El calcio extraíble se determinó de acuerdo con los métodos analíticos para la espectroscopia de absorción atómica AY-1. Se colocaron muestras de 5.0 g de residuos de café modificados (RCM) seco con un tamaño de partícula entre 0.701 y 0.833 mm en un matraz Erlenmeyer con 20 ml de solución de

extracción (0.05N HCl + 0.025N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Después de 15 minutos de agitación mecánica, las muestras se filtraron y la solución se colocó en recipientes volumétricos de 50 ml y se diluyó a 50 ml con solución de extracción<sup>89</sup>. La solución obtenida se analizó por duplicado mediante espectrofotometría de absorción atómica (AAS) en un equipo de absorción atómica de llama Thermo-Scientific SOLAAR 989.

#### **4.3.5 Estudio de equilibrio de adsorción en lotes**

Las isotermas de adsorción de Cu (II) y Pb (II) se llevaron a cabo en matraces de 50 ml que contenían 40 ml de soluciones metálicas a diferentes concentraciones iniciales. Se agregaron 40 mg de RCM a 40 ml de una solución a pH 5 que contenía Pb (II) y / o Cu (II) a fin de evitar la precipitación de Pb (II) y Cu (II). De acuerdo con lo reportado en los diagramas de especiación (Anexo A) los metales podrían ser precipitados a pH > 5.5. Los matraces fueron agitados en un agitador orbital a 200 rpm y 30 ° C durante 5 días para asegurar que se alcanzara el equilibrio de adsorción<sup>90</sup>. La concentración inicial de metal fue variada desde 0.1 hasta 1 mM para sistemas individuales de Cu (II) y Pb (II).

#### **4.3.6 Determinación de cationes intercambiables**

El método AY-2 de los Métodos analíticos para la espectroscopia de absorción atómica fue utilizado para determinar la concentración de algunos nutrientes que pueden ser intercambiables en la superficie del adsorbente y poder cuantificar los iones intercambiables de calcio, magnesio, sodio y potasio en la RCM. Las muestras de RCM se secaron y se tamizaron para un tamaño de partícula de 0,701 a 0,833 mm, luego se colocó una muestra de 2,5 g en un matraz Erlenmeyer de 125 ml con 25 ml de  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  1N a pH 7,0. Las muestras de RCM se agitaron y se filtraron, y la solución se analizó mediante AAS<sup>89</sup>.

#### **4.4 Determinación de la concentración de Pb (II) y de Cu (II) en solución acuosa**

La concentración del Cu (II) o Pb (II) en solución fueron determinadas por espectrometría de absorción atómica (EAA) en un equipo Thermo-Scientific SOLAAR 989. En este método, el metal que se determina es atomizado hasta una flama de acetileno-aire para formar el vapor atómico del metal en su estado basal. Estos átomos absorben la energía radiante emitida por una lámpara de cátodo hueco y la cantidad absorbida de luz es proporcional a la concentración de metal en la muestra. La absorbancia se determinó en el espectrómetro de

absorción atómica que se calibró a cero utilizando agua desionizada como blanco. La determinación cuantitativa de metales pesados en solución acuosa fue efectuada mediante la elaboración de una curva de calibración a diferentes concentraciones: (1-5 mg/L) para el Cu (II) y (1-10 mg/L) para el Pb (II), el valor de pH utilizado con los estándares fue de 5, para el Pb (II) y Cu (II).

Las muestras obtenidas de los experimentos de adsorción fueron diluidas para su medición. Las condiciones de operación del espectrómetro para determinar Pb (II) y Cu (II) se muestran en la Tabla IV.

**Tabla IV.** Condiciones de operación del espectrómetro de absorción atómica.

Elemento	Intervalo de concentración	Corriente de la lámpara	Longitud de onda	Tipo de flama
Cobre	1-5 mg/L	75%	324.8nm	Aire-acetileno
Plomo	1-10 mg/L	75%	217.0nm	Aire-acetileno

#### 4.5 Análisis de regresión no lineal

Los parámetros de los modelos utilizados para ajustar los datos experimentales de las isothermas de adsorción fueron obtenidos utilizando un método de mínimos cuadrados, basado en minimizar la función objetivo siguiente por medio del algoritmo de optimización de Rosenbrock-Newton



$$\sum_{j=1}^n \left( \frac{q_{exp} - q_{cal}}{q_{exp}} \right)^2 \quad (26)$$

Los modelos utilizados en el presente trabajo son mostrados a detalle en la sección correspondiente a la discusión de resultados.

El porcentaje de desviación promedio de cada isoterma se evaluó con la Ec. 27

$$\%DP = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^n \left| \frac{q_{exp} - q_{teo}}{q_{exp}} \right| * 100 \quad (27)$$

Donde  $q_{teo}$  y  $q_{exp}$  representan la capacidad de adsorción teórica y experimental (meq/g), respectivamente.

La precisión de los modelos es comparada con el coeficiente de regresión ( $R_c^2$ ) con el grado de libertad  $df = m - k$ , donde  $m$  es el número de puntos de muestreo y  $k$  es el número de parámetros del modelo.

$$R_c^2 = R^2 - \frac{k(1 - R^2)}{df - 1}$$

Siendo

$$R^2 = 1 - \frac{\%AD}{C_t} \quad y \quad C_t = \sum_{i=1}^m \frac{q_i^{exp} - \frac{1}{m} \sum_{i=1}^m q_i^{exp}}{q_i^{exp}}$$

$R_c^2$  fue utilizado para comparar los resultados obtenidos entre los diferentes modelos estudiados. En el análisis  $R_c^2$  se utiliza en lugar de  $R^2$  ya que considera el número de parámetros libres, que es necesario para comparar varios modelos con diferentes grados de libertad.

## Capítulo 5

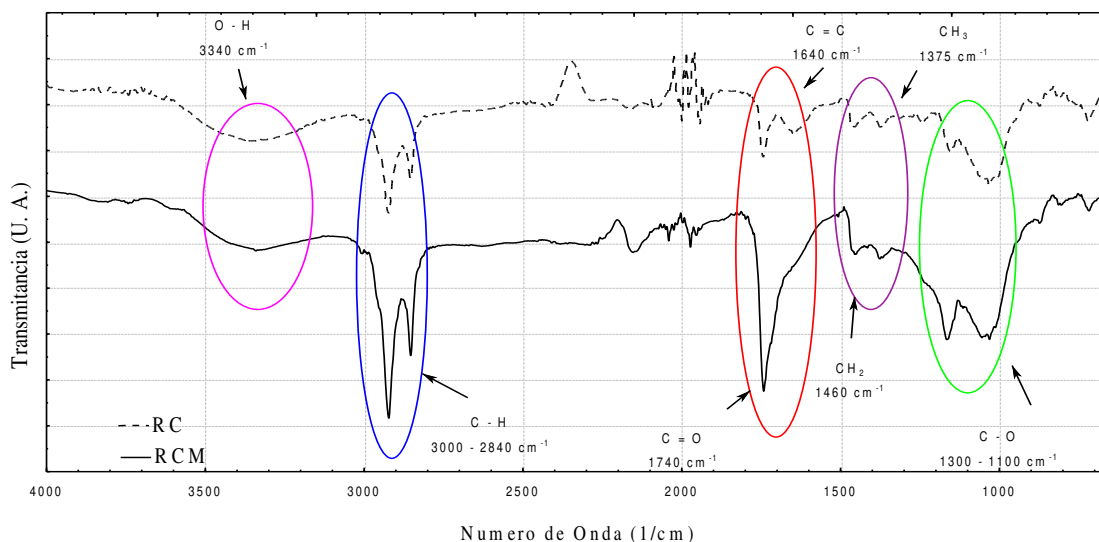
### Resultados y Discusiones

#### 5.1. Caracterización del residuo del café sin modificar y modificado

##### 5.1.1 Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier con reflectancia total atenuada (ATR-FTIR)

Con el objetivo de identificar los grupos funcionales de los residuos de café antes y después de la modificación, se obtuvo el espectro de infrarrojo del café sin modificar y modificado. En la Figura 5, se muestra la banda de absorción correspondiente al estiramiento de los grupos hidroxilos (O-H) a  $3350\text{cm}^{-1}$ , el estiramiento de los grupos alifáticos (C-H) a  $2930\text{cm}^{-1}$  y el estiramiento de los grupos carboxílicos (C=O) a  $1742\text{cm}^{-1}$ . El incremento en la intensidad de la banda de absorción característica de los grupos carboxílicos en la superficie del RCM con respecto al RC, es atribuida a las reacciones de esterificación de los grupos hidroxilos presentes sobre la superficie del RC y el ácido cítrico generando más grupos carboxílicos en la superficie del material. Los grupos

carboxílicos han sido reportados como los principales responsables de la adsorción de los metales pesados en el residuo de café<sup>35,36</sup>.

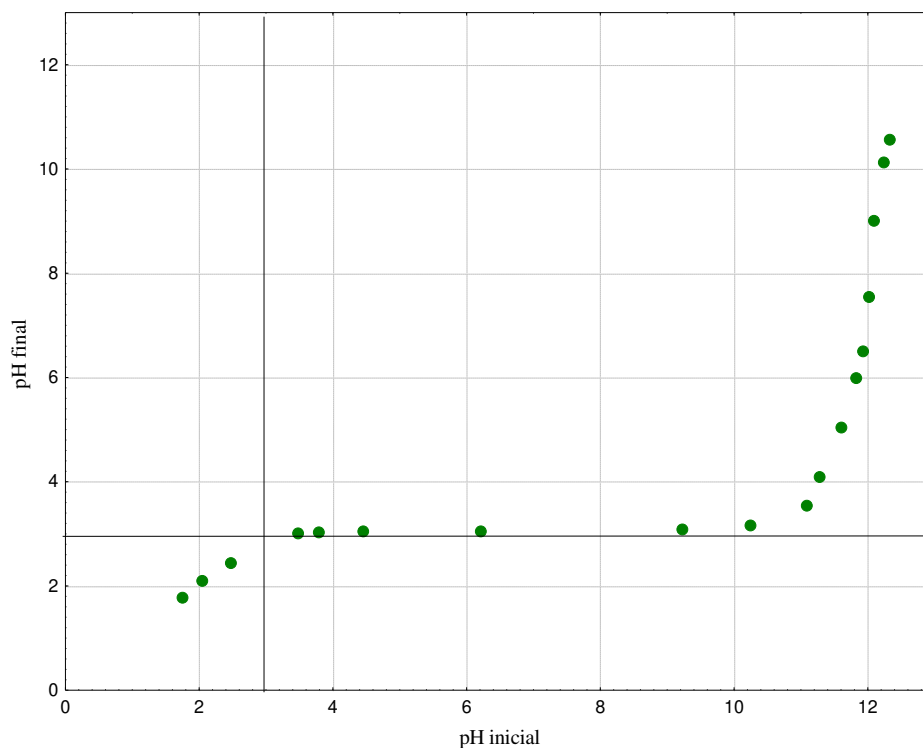


**Figura 5.** Espectro de IR del residuo de café sin modificar (RC) y modificado (RCM) con ácido cítrico.

### 5.1.2 Punto de carga cero ( $\text{pH}_{\text{PCC}}$ )

El valor del  $\text{pH}_{\text{PCC}}$  del RCM fue obtenido experimentalmente y se ilustra en la Figura 6. Los valores de pH final que se obtienen luego de alcanzar el equilibrio se grafican como una función de los valores de pH inicial de la solución. Se puede observar que el  $\text{pH}_{\text{PCC}}$  del RCM fue de 2.97 (valor de pH final donde se forma una meseta en la curva). Este valor de  $\text{pH}_{\text{PCC}}$  es similar al reportado por Cerino *et al.* (2013)<sup>35,36</sup>, el cual fue 2.8. El pH en el punto de carga cero es el pH en el que la cantidad de cargas negativas en la superficie del adsorbente es

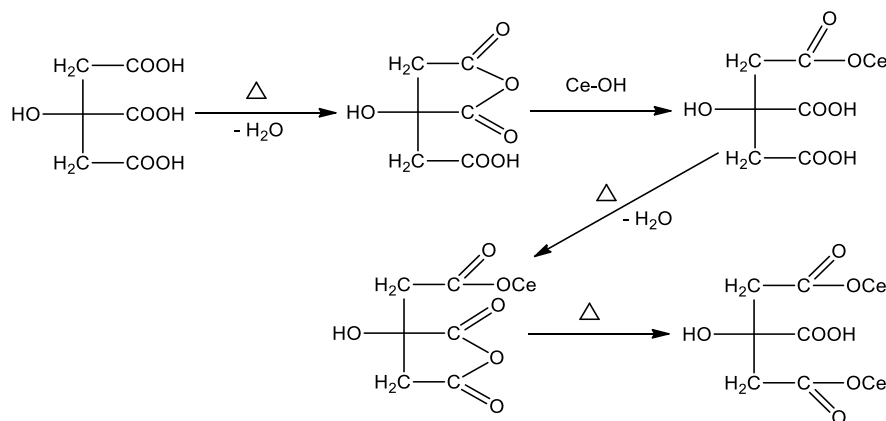
igual a la cantidad de cargas positivas. Los grupos funcionales orgánicos de la superficie del adsorbente puede adquirir una carga negativa o positiva dependiendo del pH de la solución. Para valores de pH mayores que el pKa de los grupos ácidos, los sitios están principalmente disociados y adquieren una carga negativa, mientras que a valores de pH más bajos que el pKa de estos grupos se asociará con un protón para que se cargue positivamente<sup>91</sup>, por lo cual, por encima del punto de carga cero, la carga superficial del adsorbente es predominantemente negativa y, por lo tanto, se podrían adsorber especies cargadas positivamente (cationes metálicos)<sup>92</sup>.



**Figura 6.** Determinación del punto de carga cero del residuo sólido de café modificado con ácido cítrico.

### 5.1.3 Titulación potenciométrica

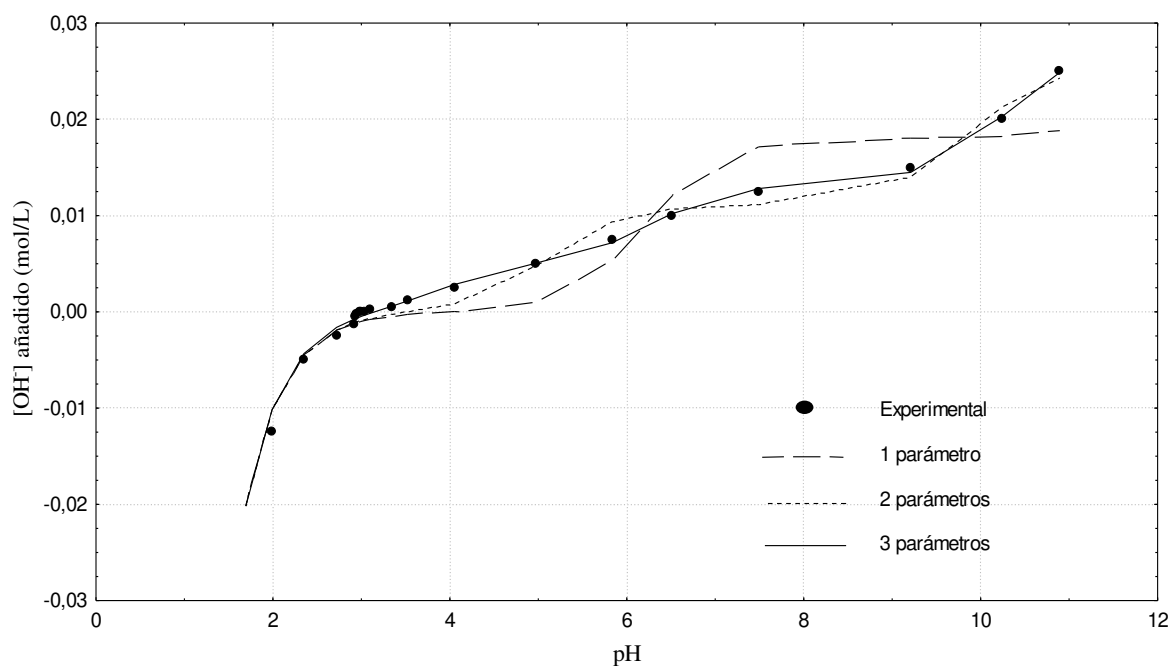
El proceso de modificación de residuos agroindustriales (paja de soya) con ácido cítrico (AC) fue propuesto por Zhu *et al.* (2008)<sup>48</sup> y se muestra esquemáticamente en la Figura 7. Las estructuras de la celulosa y hemicelulosa no se rompen cuando se modifican con AC. El AC se deshidrata al calentarse y forma un anhídrido que reacciona con los grupos hidroxilo de los compuestos lignocelulósicos del RC. Los sitios carboxílicos en el RC aumentan durante la modificación ya que cada molécula del AC unida a los compuestos lignocelulósicos contiene dos grupos carboxílicos.



**Figura 7.** Mecanismo de reacción de la celulosa con el ácido cítrico (Bo Zhu, 2008).

En la Figura 8 se muestran los datos experimentales obtenidos mediante la titulación potenciométrica de los RC mediante el método de Yun *et al.* (2001)<sup>87</sup>. Estos datos fueron utilizados para determinar la cantidad de grupos funcionales

y los valores de pKa mediante regresión no lineal. Los valores obtenidos se muestran en la Tabla V. El modelo con tres parámetros ( $n = 3$ ) es el que mejor ajusta los datos experimentales de acuerdo con el coeficiente de correlación obtenido ( $R^2 > 0.99$ ) lo que representa que al menos 3 grupos funcionales están presentes en la superficie de los residuos sólidos de café químicamente modificados.



**Figura 8.** Titulación potenciométrica de los RC modificados con AC 0.6 M

**Tabla V.** Grupos funcionales del RCM ( $b$ , mmol/g) y sus pKa.

Grupos Funcionales	$n = 1$	$n = 2$	$n = 3$
$b_1$	3.61	2.22	1.03
$pK_{a1}$	6.21	5.10	3.94

<b>b<sub>2</sub></b>	-----	<b>2.67</b>	<b>1.63</b>
<b>pKa<sub>2</sub></b>	-----	<b>9.78</b>	<b>6.29</b>
<b>b<sub>3</sub></b>	-----	-----	<b>2.60</b>
<b>pKa<sub>3</sub></b>	-----	-----	<b>10.19</b>
<b>R<sup>2</sup></b>	<b>0.943</b>	<b>0.983</b>	<b>0.992</b>

La cantidad de sitios ácidos totales del RCM obtenida, mediante el modelo de titulaciones potenciométricas de tres parámetros, fue de 5.26 mmol/g que corresponde a la suma de los parámetros  $b_1$ ,  $b_2$  y  $b_3$ . En la modificación se introducen grupos oxigenados a la superficie del RC, estos grupos son principalmente grupos carboxílicos dado que los valores de pKa obtenidos son aproximadamente 4. Valores de pKa entre 3.5 a 5 para grupos carboxílicos y de 9.5 a 10.5 para grupos hidroxilos han sido reportados por Webb *et al.* (1987)<sup>93</sup> además, estos valores de pKa obtenidos podrían asociarse con los reportados para grupos carboxílicos de ácido cítrico (3.13, 4.78 y 6.40) por Brown *et al.* 2006<sup>94</sup>. Los resultados obtenidos indican que la superficie del café modificado contiene grupos carboxílicos, así como hidroxilos, lo cual ratifica lo identificado en el espectro de infrarrojo.

#### **5.1.4 Determinación de calcio extraíble y catión intercambiable**

De acuerdo con la concentración de calcio extraíble de 33.38 ppm, fue posible calcular su capacidad de intercambio, que es de 0.169 meq Ca / 100g de RCM. Esta capacidad se encuentra al dividir la concentración de calcio en ppm por 10 veces su peso equivalente. Estos resultados sugieren un posible intercambio que podría tener lugar entre los metales potencialmente tóxicos y el contenido de calcio en la superficie de la RCM. De este modo, se llevó a cabo la determinación analítica de la concentración del catión intercambiable. La concentración de los cationes intercambiables (es decir, Ca, K, Mg y Na) en el RCM fue de 187, 66, 61 y 51 nmol/g para Ca, Mg, Na y K, respectivamente. El calcio es el elemento más abundante en el RCM. Las tendencias para el catión intercambiable en la RCM fueron:  $\text{Ca} > \text{Mg} > \text{Na} > \text{K}$ , similares a las tendencias de los principales constituyentes de los granos de café gastados informados por Pujol et al. (2013)<sup>95</sup>,  $\text{Ca} > \text{Na} > \text{Fe} > \text{K}$  que fueron de 0.771, 0.329, 0.326, y 0.253 g / kg respectivamente.

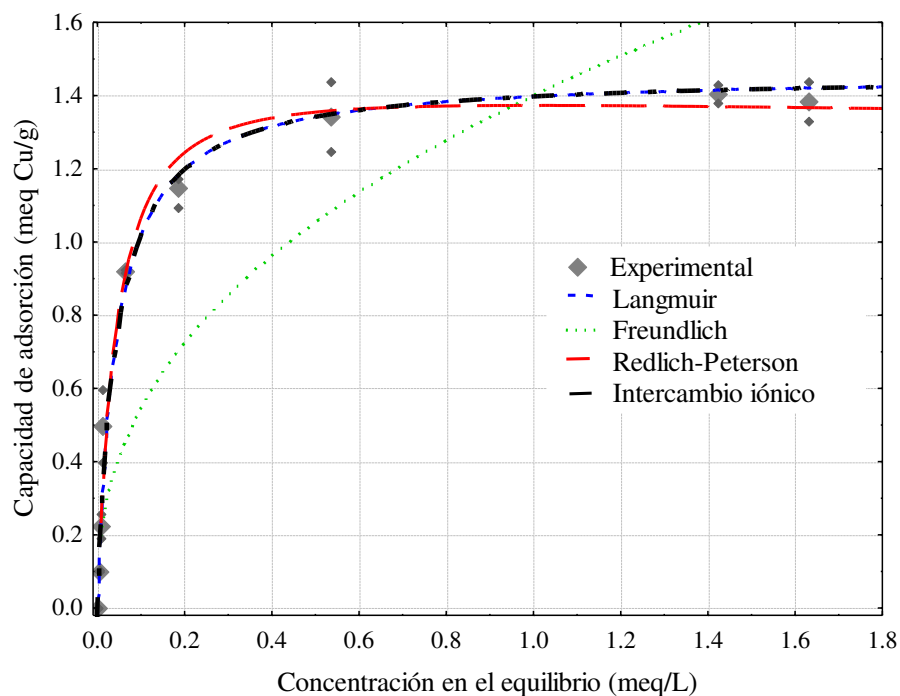
#### **5.2 Isotherma de adsorción de Cu (II) y Pb (II) sobre residuos de café modificados**

Los estudios de equilibrio de adsorción mostrados en las Figuras 9 y 10 fueron llevados a cabo para obtener las isotermas de adsorción de Cu (II) y Pb

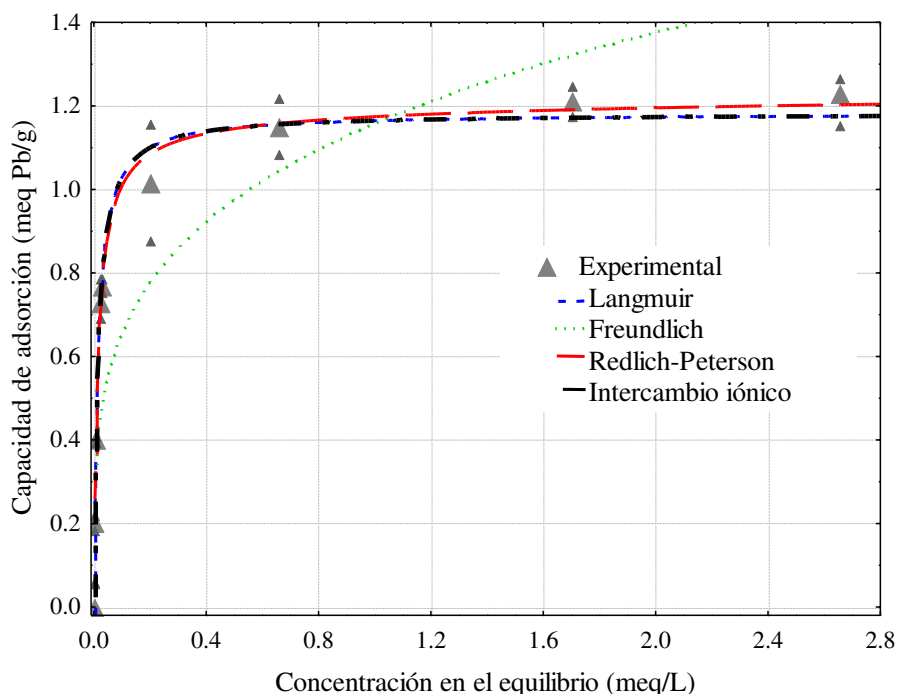


(II) con residuos sólidos de café modificados químicamente. Las isothermas obtenidas fueron modeladas utilizando las isothermas de Langmuir, Freundlich, Redlich - Peterson e intercambio iónico<sup>33</sup>, ecuaciones 1, 2, 3 y 17, respectivamente. En ambas figuras se puede apreciar como las isothermas son del tipo favorable ya que tienen un comportamiento convexo y muestran una aproximación asintótica a un valor límite de 1.46 y 1.18 meq/g para Cu (II) y Pb (II) respectivamente.

Aunque el papel crucial de los protones en la biosorción es en general conocido, generalmente es ignorada en la descripción matemática del proceso. Los modelos de adsorción de Langmuir o Freundlich utilizados frecuentemente no toman en cuenta el hecho de que la biosorción de iones metálicos es en gran medida un fenómeno de intercambio iónico. No permiten la predicción de la unión restante de aquellos iones (por ejemplo, protones y/o calcio) que contiene inicialmente el adsorbente, y tampoco incorporan la concentración de las especies intercambiadas (por ejemplo, protones) como parámetro<sup>96</sup>.



**Figura 9.** Isotherma de adsorción de Cu (II) sobre residuos de café modificado con ácido cítrico 0.6 M a 30 °C y pH 5. Las líneas representan la isoterma de Langmuir, Freundlich, Redlich – Peterson e intercambio iónico. La longitud entre ambos triángulos pequeños representa la desviación estándar de las mediciones por duplicado.



**Figura 10.** Isotherma de adsorción de Pb (II) sobre residuos de café modificado con ácido cítrico 0.6 M a 30 °C y pH 5. Las líneas representan la isoterma de Langmuir, Freundlich, Redlich – Peterson e intercambio iónico. La longitud entre ambos triángulos pequeños representa la desviación estándar de las mediciones por duplicado.

En la Tabla VI, se presentan los parámetros asociados a los modelos estudiados para las isotermas de adsorción de Cu (II) y Pb (II) y los coeficientes de regresión, respectivamente. El modelo de intercambio iónico predice satisfactoriamente las isotermas de adsorción de los iones metálicos divalentes estudiados, lo cual se ve reflejado en los valores de los coeficientes de regresión obtenido.

De acuerdo con el modelo de intercambio iónico, los valores de los factores de separación para los dos iones metálicos estudiados son mayores a

la unidad, indicando que el residuo sólido de café modificado tiene una mayor afinidad por el ion metálico que por el protón y el ion calcio, favoreciendo la adsorción de Cu (II) y Pb (II). Por otra parte, al comparar los factores de separación de cada metal, se observa una tendencia general,  $\alpha_H^M \gg \alpha_{Ca}^M$  indicando que el protón es intercambiado por el ion metálico con mayor facilidad que por el ion calcio,  $8.65 \gg 3.09 \times 10^{-7}$  en la adsorción de cobre y  $2.98 \gg 1.09 \times 10^{-12}$  para la adsorción de plomo. Este resultado coincide con la caracterización fisicoquímica que indica que la concentración de protones es mucho más alta que la de calcio. Este comportamiento es el resultado de la modificación química del material, ya que es posible que durante el tratamiento con ácido los iones de calcio se hayan lixiviado y los protones hayan aumentado debido a la inserción de grupos carboxílicos.

**Tabla VI.** Parámetros estimados de las isothermas de Langmuir, Freundlich, Redlich - Peterson e intercambio iónico usando los datos experimentales de adsorción del Cu (II) y Pb (II) sobre residuos sólidos de café modificado con ácido cítrico 0.6 M.

	Langmuir		Freundlich		Redlich - Peterson		Ion Exchange	
Cu (II)	$q_{\max}$ (meq/g)	1.46 $\pm 0.59$	K (meq <sup>1-1/n</sup> / g L <sup>-1/n</sup> )	1.41 $\pm 0.45$	a (L/g)	32.53 $\pm 3.91$	$\alpha_{Ca}^{Cu}$	3.09 $\times 10^{-7}$
	b (L/meq)	23.11 $\pm 0.60$			b (L/meq)	22.69 $\pm 4.19$	$\alpha_H^{Cu}$	8.65 $\pm 0.60$
			n	2.44 $\pm 0.67$	$\beta$	1.04 $\pm 1.14$	$q_{\max}$ (meq/g)	1.46 $\pm 0.59$
	Rc <sup>2</sup>	0.996	Rc <sup>2</sup>	0.975	Rc <sup>2</sup>	0.996	Rc <sup>2</sup>	0.996

Pb (II)	$q_{\max}$ (meq/g)	1.18 $\pm 0.63$	$K$ (meq <sup>1-1/n</sup> / g L <sup>-1/n</sup> )	1.16 $\pm 0.42$	$a$ (L/g)	82.15 $\pm 3.54$	$\alpha_{Ca}^{Pb}$	1.09 $\times 10^{-12}$
	$b$ (L/meq)	67.16 $\pm 0.46$			$b$ (L/meq)	68.96 $\pm 4.12$	$\alpha_H^{Pb}$	2.98 $\pm 0.75$
			$n$	4.02 $\pm 0.66$	$\beta$	0.984 $\pm 1.09$	$q_{\max}$ (meq/g)	1.18 $\pm 0.33$
	$Rc^2$	0.994	$Rc^2$	0.907	$Rc^2$	0.993	$Rc^2$	0.994

Las capacidades de adsorción de los residuos sólidos de café modificado para la remoción de Cu (II) y Pb (II) en la saturación, han sido comparadas con las reportadas en la literatura para otros adsorbentes y los valores son mostrados en la Tabla VII. Las capacidades máximas de adsorción de Cu (II) y Pb (II) fueron 1.46 y 1.18 meq/g, respectivamente. Estas capacidades son 8.9 y 7.9 veces mayores a las obtenidas con carbón activado granular<sup>97</sup>. Sin embargo, las capacidades de adsorción de Cu (II) y Pb (II) son 2.0 y 2.7 veces menores que las capacidades reportadas para resinas de intercambio iónico<sup>98</sup>; no obstante, el costo de estas resinas (63USD/kg de Amberlita 200-c<sup>99</sup>) representa una desventaja para su utilización en tratamientos de agua.

**Tabla VII.** Comparación de la máxima capacidad de biosorción de diferentes adsorbentes (meq/g).

Adsorbente	Cu (II)	Pb (II)	Referencia
Amberlita 200	2.80	3.40	98
Amberlita IRC-718	4.00	2.80	98
Carbón activado granular	0.16	0.16	97
Carbón activado en polvo	0.14	0.26	97
Mazorcas de maíz	0.24	0.08	98
Café molido	0.06	0.48	31

Cascarilla de café	0.24	-----	28
Granos de café tostados	0.06	-----	100
Residuos sólidos de café Modificados	1.46	1.18	<b>Presente estudio</b>

### 5.3 Modelo estudiado para la adsorción binaria en el equilibrio

Los datos experimentales de equilibrio pueden ser ajustados a modelos matemáticos que relacionan la capacidad de adsorción y la concentración en el equilibrio. Considerando que el mecanismo de adsorción es propuesto como un intercambio iónico, se modelará el equilibrio de adsorción mediante el intercambio iónico entre los cationes presentes en los residuos sólidos de café modificados ( $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{H}^+$ ) y los iones presentes en la fase acuosa ( $\text{Cu}^{2+}$  y  $\text{Pb}^{2+}$ ) para el sistema binario.

Las reacciones son representadas como sigue:



Donde HB representa los sitios de adsorción protonados, B representa los sitios de adsorción (hidroxílicos, carboxílicos) y  $\text{CaB}_2$  representa los sitios de

adsorción neutralizados con los iones calcio. La normalidad total es expresada por la Ec. (32):

$$C^0 = C_{Cu} + C_{Pb} + C_H + C_{Ca} \quad (32)$$

Donde  $C^0$  es la normalidad total en meq/L,  $C_{Cu}$  y  $C_{Pb}$  son las concentraciones de los iones metálicos  $Cu^{2+}$  y  $Pb^{2+}$  en meq/L,  $C_H$  y  $C_{Ca}$  son las concentraciones de iones hidrógeno y calcio en meq/L, respectivamente. Debido a que los sitios de adsorción se consideran ocupados por los iones inicialmente retenidos por los residuos sólidos de café modificados, la cantidad de sitios activos es la suma de las concentraciones en la fase sólida de los iones involucrados, representada por la Ec. (33):

$$Q = q_{Cu} + q_{Pb} + q_H + q_{Ca} \quad (33)$$

Donde  $Q$  es la cantidad de sitios activos en meq/g,  $q_{Cu}$ ,  $q_{Pb}$ ,  $q_H$  y  $q_{Ca}$  representan la cantidad de iones metálicos pesados  $Cu^{2+}$  y  $Pb^{2+}$ , hidrógeno y calcio, en meq/g, respectivamente. La fracción equivalente de un componente en la fase líquida  $x_i$  es la relación entre su concentración en la fase líquida ( $C_i$ , en meq/L) y la normalidad de la solución líquida ( $C^0$ ):

$$x_i = \frac{C_i}{C^0} \quad (34)$$

De manera similar se obtiene la fracción en la fase sólida  $y_i$ , se obtiene de la relación entre la concentración en la fase sólida ( $q_i$  en meq/g) y la concentración de la solución en la fase sólida ( $Q$  en meq/q):

$$y_i = \frac{q_i}{Q} \quad (35)$$

La suma de las fracciones equivalentes en ambas fases deberá ser igual a 1:

$$x_{Cu} + x_{Pb} + x_H + x_{Ca} = 1 \quad (36)$$

$$y_{Cu} + y_{Pb} + y_H + y_{Ca} = 1 \quad (37)$$

Donde  $x_{Cu}$ ,  $x_{Pb}$ ,  $x_H$  y  $x_{Ca}$  representan las fracciones de ion metálico pesado, hidrógeno y calcio en la fase líquida, respectivamente; mientras que  $y_{Cu}$ ,  $y_{Pb}$ ,  $y_H$ ,  $y_{Ca}$ , representan las fracciones del ion pesado, hidrógeno y calcio en la fase sólida. El factor de separación representa la selectividad relativa de una especie sobre otra, por lo que los factores de separación son definidos como siguen:

$$\alpha_H^{Cu} = \frac{y_{Cu} x_H}{x_{Cu} y_H} \quad (38)$$

$$\alpha_{Ca}^{Cu} = \frac{y_{Cu} x_{Ca}}{x_{Cu} y_{Ca}} \quad (39)$$

$$\alpha_H^{Pb} = \frac{y_{Pb} x_H}{x_{Pb} y_H} \quad (40)$$



$$\alpha_{Ca}^{Pb} = \frac{y_{Pb} x_{Ca}}{x_{Pb} y_{Ca}} \quad (41)$$

Donde  $\alpha_H^{Cu}$ ,  $\alpha_H^{Pb}$ ,  $\alpha_{Ca}^{Cu}$ ,  $\alpha_{Ca}^{Pb}$  representan los factores de separación entre el ion metálico ( $Cu^{2+}$  y  $Pb^{2+}$ ), y el ion intercambiable ( $Ca^{2+}$  y  $H^+$ ). El factor de separación ha sido utilizado por diversos autores para describir las relaciones de equilibrio en el intercambio iónico multicomponente<sup>77</sup>. Combinando las Ec. (37 - 41) se obtiene el modelo de equilibrio de intercambio iónico para sistema multicomponente tanto para el  $Cu^{2+}$  (Ec. 42) como para el  $Pb^{2+}$  (Ec. 43):

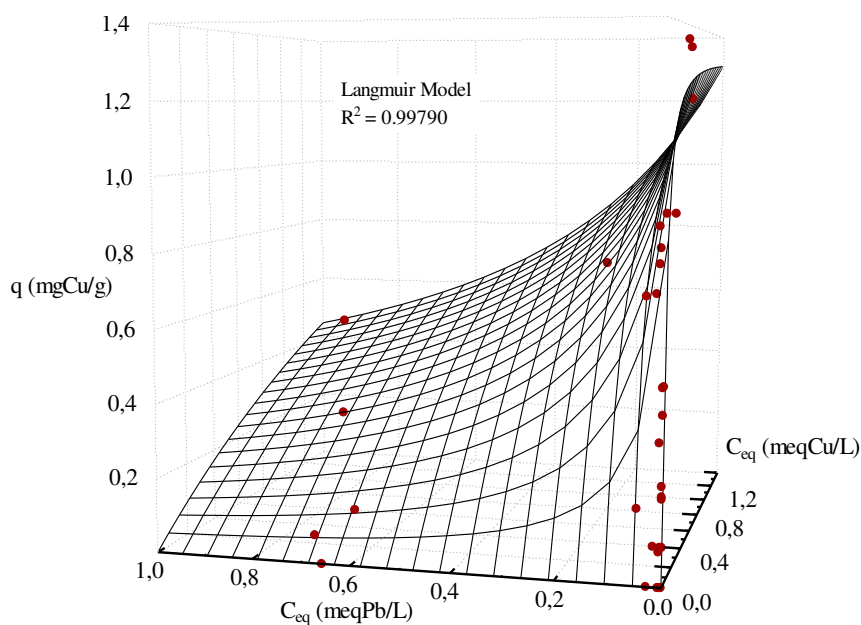
$$y_{Cu} = \frac{\alpha_H^{Cu} x_{Cu}}{(\alpha_H^{Cu} - 1) x_{Cu} + (\alpha_H^{Pb} - 1) x_{Pb} + \left( \frac{\alpha_H^{Cu}}{\alpha_{Ca}^{Cu}} - 1 \right) x_{Ca} + 1} \quad (42)$$

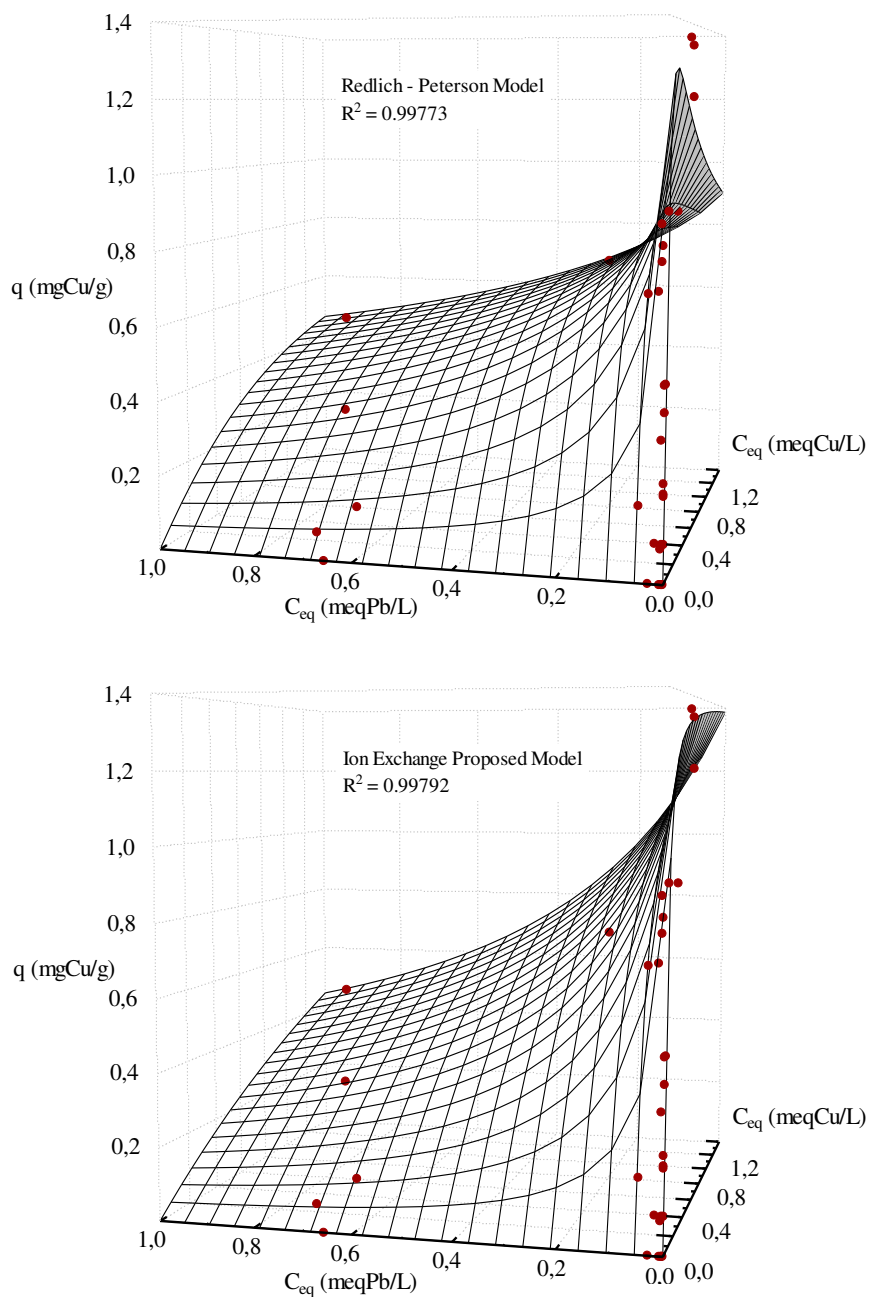
$$y_{Pb} = \frac{\alpha_H^{Pb} x_{Pb}}{(\alpha_H^{Pb} - 1) x_{Pb} + (\alpha_H^{Cu} - 1) x_{Cu} + \left( \frac{\alpha_H^{Pb}}{\alpha_{Ca}^{Pb}} - 1 \right) x_{Ca} + 1} \quad (43)$$

#### 5.4 Isoterma de adsorción competitivas de Cu (II) y Pb (II) sobre residuos de café modificados

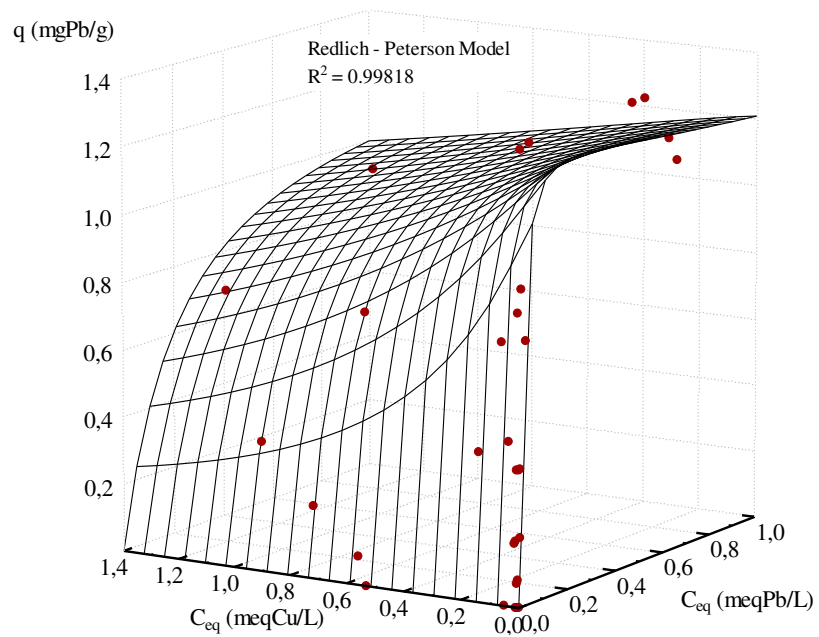
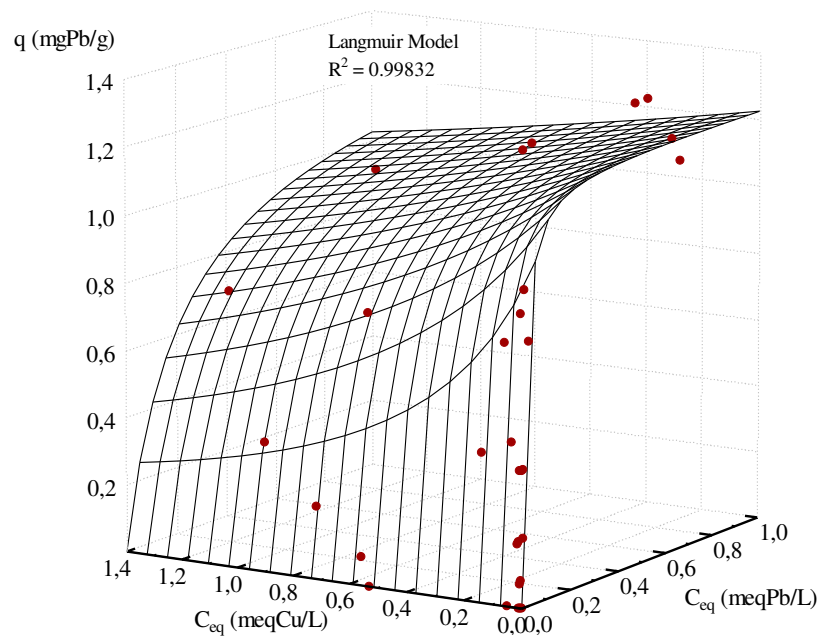
Los estudios de equilibrio de adsorción mostrados en las Figuras 11 y 12, fueron llevados a cabo para obtener las isotermas de adsorción competitivas de Cu (II) y Pb (II) con residuos sólidos de café modificados químicamente. Las

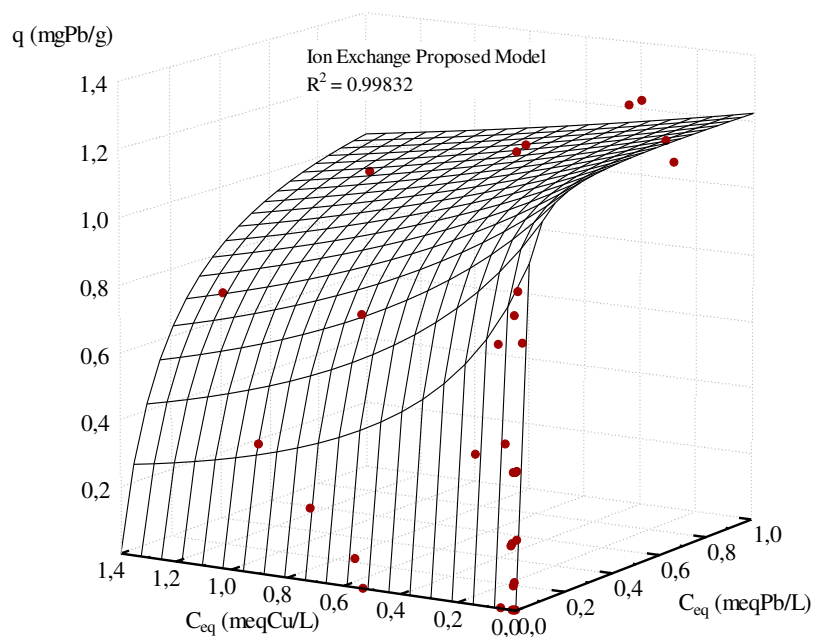
isotermas de adsorción obtenidas experimentales fueron modeladas utilizando las isotermas de Langmuir, Redlich - Peterson e intercambio iónico<sup>33</sup> competitivas ilustrados en las ecuaciones 4, 6, 39 y 40, respectivamente. Los factores de separación en el modelo de intercambio iónico para los dos iones metálicos estudiados en la adsorción individual indican que el residuo sólido del café modificado tiene una mayor afinidad por los iones metálicos y que intercambia protones casi exclusivamente, ya que la concentración de los cationes intercambiables analizados fue muy baja. La isoterma modelada utilizando el modelo de intercambio iónico competitivo propuesto, que considera el intercambio entre iones metálicos y protones se muestran en las ecuaciones 42 y 43 para cobre y plomo, respectivamente.





**Figura 11.** Isotherma de adsorción competitiva de Cu (II) sobre residuos de café modificado con ácido cítrico 0.6 M a 30 °C y pH 5. Los marcadores representan los datos experimentales, las superficies son generadas con cada modelo estudiado.





**Figura 12.** Isotherma de adsorción competitiva de Pb (II) sobre residuos de café modificado con ácido cítrico 0.6 M a 30 °C y pH 5. Los marcadores representan los datos experimentales, las superficies se generan con cada modelo estudiado.

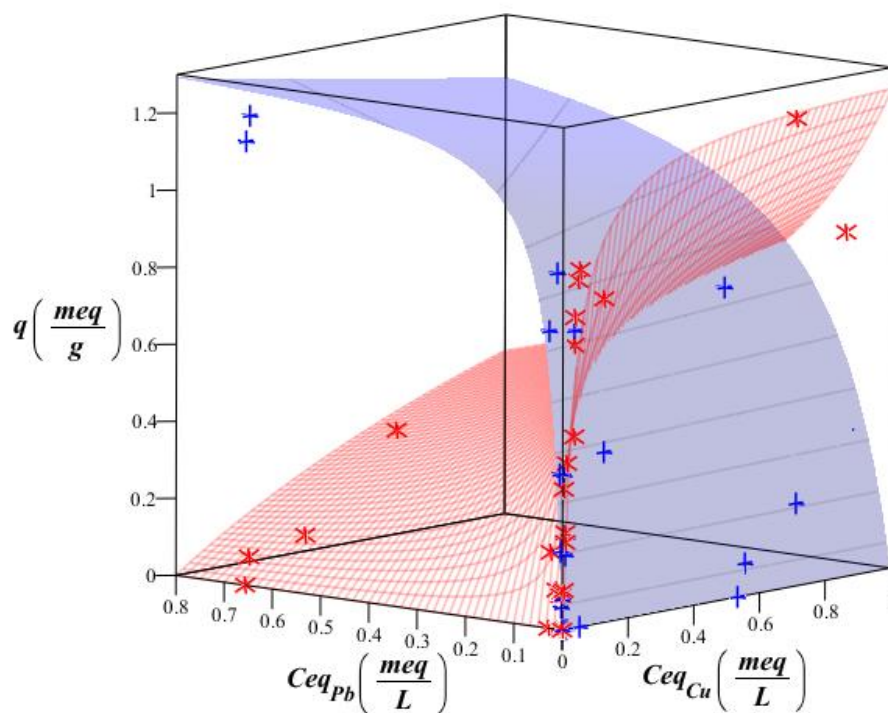
En la Tabla VIII, se presentan los porcentajes de desviación obtenidos de los modelos estudiados para las isothermas competitivas de adsorción de Cu (II) y Pb (II). En esta tabla se observa que todos los modelos presentan coeficientes de regresión del mismo orden ( $R^2 > 0.99$ ). Los resultados observados en las figuras 9 y 10 y los coeficientes de regresión obtenidos confirman la similitud matemática de los modelos utilizados en esta sección. Sin embargo, el modelo propuesto en este trabajo de intercambio iónico tiene la ventaja de ser un modelo fenomenológico que considera la química de la superficie del adsorbente que interactúa con la fase líquida, en comparación con los otros modelos que son

empíricos y son únicamente utilizados para representar las capacidades de adsorción. El modelado fenomenológico proporciona una vía para comprender y cuantificar el proceso de adsorción para un sistema individual, binario, ternario o de más componentes.

**Tabla VIII.** Parámetros estimados de las isothermas de Langmuir, Redlich - Peterson e intercambio iónico competitivos usando los datos experimentales de adsorción del Cu (II) y Pb (II) individuales sobre residuos sólidos de café modificado con ácido cítrico 0.6 M.

Cu (II)	Modelo	Langmuir						
		q <sub>max</sub> (meq/g)	bCu (L/meq)	bPb (L/meq)	R <sup>2</sup>			
		1.349	23.65	65.86	0.99790			
	Modelo	Intercambio Ionico						
		α <sub>Ca</sub> <sup>Cu</sup>	α <sub>H</sub> <sup>Cu</sup>	α <sub>Pb</sub> <sup>Cu</sup>	q <sub>max</sub> (meq/g)	R <sup>2</sup>		
		48.60	0.133	0.371	1.389	0.99792		
	Modelo	Redlich - Peterson						
		aCu (L/g)	bCu (L/meq)	βCu	bPb (L/meq)	βPb	R <sup>2</sup>	
		28.05	27.43	1.301	41.77	0.853	0.99773	
	Pb (II)	Modelo	Langmuir					
		q <sub>max</sub> (meq/g)	bPb (L/meq)	bCu (L/meq)	R <sup>2</sup>			
		1.241	76.77	10.57	0.99832			
Modelo		Intercambio Ionico						
		α <sub>Ca</sub> <sup>Pb</sup>	α <sub>H</sub> <sup>Pb</sup>	α <sub>Cu</sub> <sup>Pb</sup>	q <sub>max</sub> (meq/g)	R <sup>2</sup>		
		17035.0	0.385	7.269	1.241	0.99832		
Model		Redlich - Peterson						
		aPb (L/g)	bPb (L/meq)	βPb	bCu (L/meq)	βCu	R <sup>2</sup>	
		82.80	67.49	1.063	9.820	1.123	0.99818	

La relación de los factores de separación del modelo de intercambio iónico de la adsorción competitiva permite comprender el efecto de un segundo adsorbato, una vez que  $\frac{\alpha_{Cu}^{Pb}}{\alpha_H^{Pb}} \gg \frac{\alpha_{Pb}^{Cu}}{\alpha_H^{Cu}}$  ( $7.269 / 0.385 = 19 \gg 2.8 = 0.371 / 0.133$ ), es posible aclarar que la capacidad de adsorción del cobre disminuye debido a la presencia de plomo (Figura 13). Esto podría explicarse por la diferencia en los radios hidratados de ambos metales, el radio hidratado de cualquier ion es directamente proporcional a su carga (+2) e inversamente proporcional a su radio iónico (0,69 y 1,2 Å para Cu (II) y Pb). (II), respectivamente). Según la teoría del intercambio iónico, en una fase acuosa diluida que contiene iones intercambiables, se prefieren los iones con un radio hidratado más pequeño porque reducen la presión de hinchamiento del adsorbente y se unen más estrechamente al adsorbente<sup>79</sup>. El radio hidratado de Pb (II) (1.66 Å) es menor que el de Cu (II) (2.89 Å), lo que podría explicar la mayor afinidad del RCM por los iones de plomo.



\* Datos experimentales de Cu + Datos experimentales de Pb

**Figura 13.** Superficies de isotermas de adsorción por intercambio iónico competitivo sobre residuos de café modificado con ácido cítrico 0.6 M a 30 °C y pH 5. La superficie azul con líneas es construida con el modelo para plomo y la de rejilla roja para cobre.

En la Tabla IX se comparan diferentes capacidades de adsorción multicomponente para la remoción de Cu (II) y Pb (II) cuando es alcanzado el equilibrio reportadas en la literatura para diversos adsorbentes. Las capacidades máximas de adsorción de Cu (II) y Pb (II) fueron 1.389 y 1.241 meq/g,



respectivamente, estos valores son relativamente similares a los reportados por Pagnanelli *et al.* (2002).

**Tabla IX.** Comparación de la máxima capacidad de biosorción de diferentes adsorbentes en sistema multicomponente (meq/g).

Adsorbente	Cu (II)	Pb (II)	pH	Referencia
Alga	1.3	1.3	5	11
Turba	0.57	0.85	4.45	101
Residuos de repollo	0.30	0.58	6	102
RCM	1.39	1.24	5	<b>Presente estudio</b>

## 5.5 Modelo propuesto para la adsorción individual y binaria en columna

Para obtener un modelo matemático que describa la adsorción multicomponente de Cu (II) y Pb (II) en una columna empacada con residuos sólidos de café modificados químicamente considerando dispersión axial, transferencia de masa externa y adsorción en el equilibrio descrita mediante intercambio iónico basta con resolver el sistema de ecuaciones diferenciales que se obtienen del balance de materia en un diferencial de columna (Ec. 18) y la fuerza lineal impulsora (Ec. 19) que describe la transferencia de masa externa incorporando en él, las isothermas de adsorción en el equilibrio (Ec. 17) para lo cual, en el presente trabajo, se propuso el siguiente procedimiento.

De acuerdo con el modelo de intercambio iónico que sirvió en el presente trabajo para describir el mecanismo de adsorción, cuando se comparan los

factores de separación obtenidos de cada metal, se observa una tendencia que indica que el metal intercambia protones más fácilmente que un ion de calcio. Este comportamiento es el resultado de la modificación química del material, ya que es posible que, durante el tratamiento ácido, los iones de calcio se lixiviaran y los protones aumentaran debido a la inserción de grupos carboxílicos, lo cual era previsible una vez que los factores de separación en el modelo de intercambio iónico para los dos iones metálicos estudiados en adsorción individual indicaron que el residuo sólido de café modificado tiene una mayor afinidad por los iones metálicos y que intercambia protones casi exclusivamente.

Por lo antes mencionado, la isoterma modelada usando el modelo de intercambio de iones competitivo propuesto considera el intercambio solo entre iones metálicos y protones y es por ello por lo que la ecuación 17 combinada con las ecuaciones 11 y 12 se transforme en la ecuación 44.

$$y_{M1} = \frac{\alpha_H^{M1} x_{M1}}{(\alpha_H^{M1} - 1) x_{M1} + (\alpha_H^{M2} - 1) x_{M2} + 1} \quad (44)$$

Del balance de materia (Ec. 18), el modelo de transferencia de masa externa dada por la fuerza linear impulsora (Ec. 19), y con las ecuaciones 11, 12 y 44, sabiendo que  $X_{eq} = \frac{X(z,t)}{aX(z,t) + b}$  se obtiene el siguiente modelo matemático fenomenológico (Ec.45):

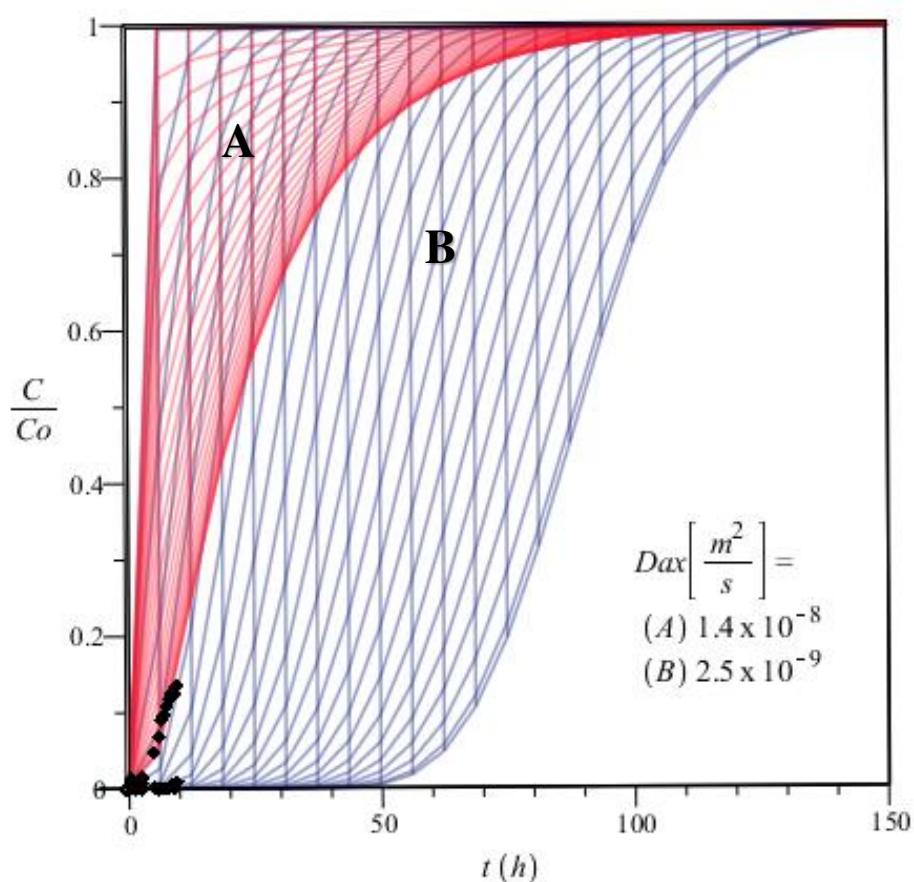
$$D_{ax} \frac{\partial^2 X(z, t)}{\partial z^2} = v \frac{\partial X(z, t)}{\partial z} + \frac{\partial X(z, t)}{\partial t} + \frac{q_{max}}{C_o} \left( \frac{1 - \epsilon}{\epsilon} \right) \frac{3 k_f}{R} \left( X(z, t) - \frac{X(z, t)}{a X(z, t) + b} \right) \quad (45)$$

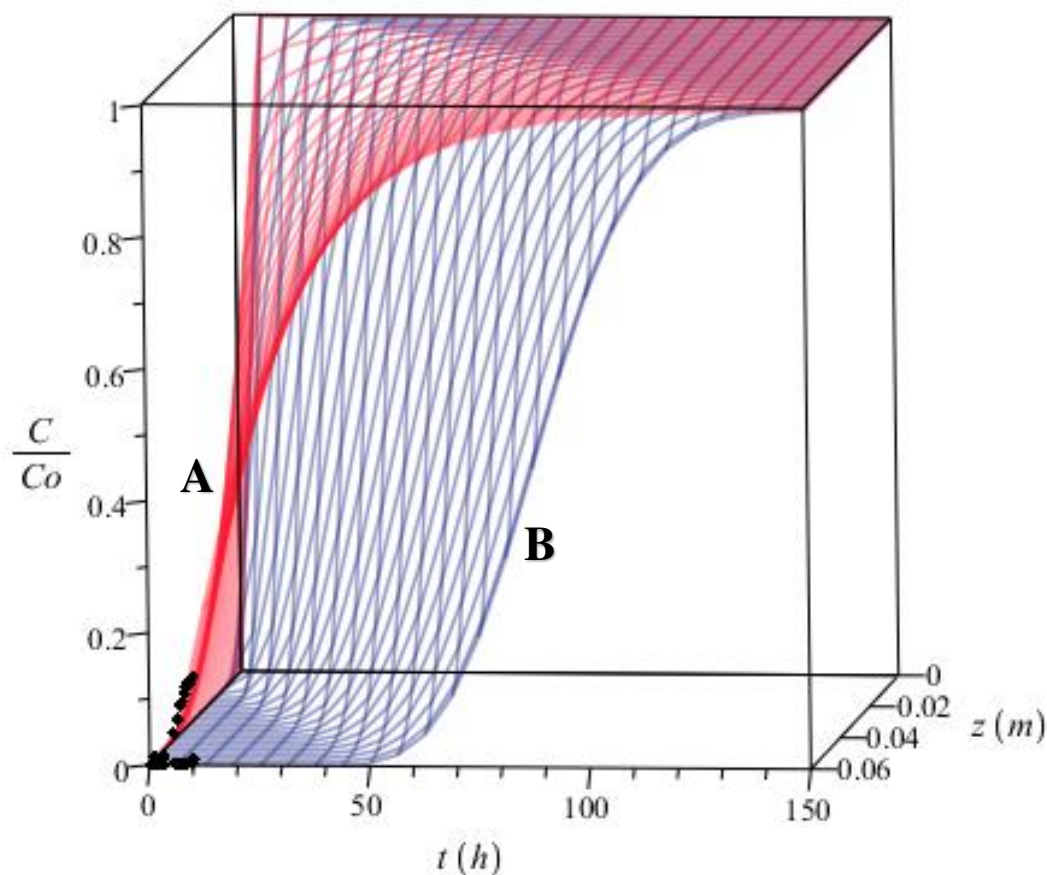
Los parámetros  $a (1 - \alpha_{M1}^{M2})$  y  $b ((\alpha_{M1}^H - \alpha_{M1}^{M2})X_H + \alpha_{M1}^{M2})$  son parámetros propios obtenidos de nuestro estudio hecho en lote sobre la adsorción individual y binaria tanto para Cu (II) ( $a = -1.50455$  y  $b = 2.53034$ ) como para Pb (II) ( $a = 0.888389$  y  $b = 0.140153$ ) de tal manera que este modelo puede ser descriptivo de la adsorción dinámica de cualquier ion metálico individual o combinado adsorbido por cualquier adsorbente que sea descrito por intercambio iónico una vez que se obtengan estos parámetros  $a$  y  $b$  del estudio que se realice en lote.

La ecuación 45, es una ecuación diferencial parcial de tipo parabólica dado que tiene derivadas parciales de segundo y primer orden con respecto a la posición y de primer orden con respecto al tiempo, que solo puede ser resuelta numéricamente. El método numérico de Crank - Nicholson es el más indicado para la solución de este tipo de ecuación diferencial parcial de segundo orden de tipo parabólico. Es un método implícito de diferencias finitas que no experimenta problemas de inestabilidad y cuyo algoritmo consiste en remplazar la segunda derivada parcial por un promedio de dos cocientes de diferenciales centrales.

## 5.6 Simulación de curvas de rompimiento de la adsorción binaria en columna

En la figura 14 se aprecian los resultados obtenidos de las curvas de rompimiento simuladas (Ec. 45) de Cu (II) y Pb (II) en la salida de la columna para una concentración inicial equimolar de Cu (II) y de Pb (II) de 0.25 meq/L y la simulación matemática de sus curvas de rompimiento a lo largo de toda la columna empacada con RCM a diferentes tiempos para una EBCT de 18 min.

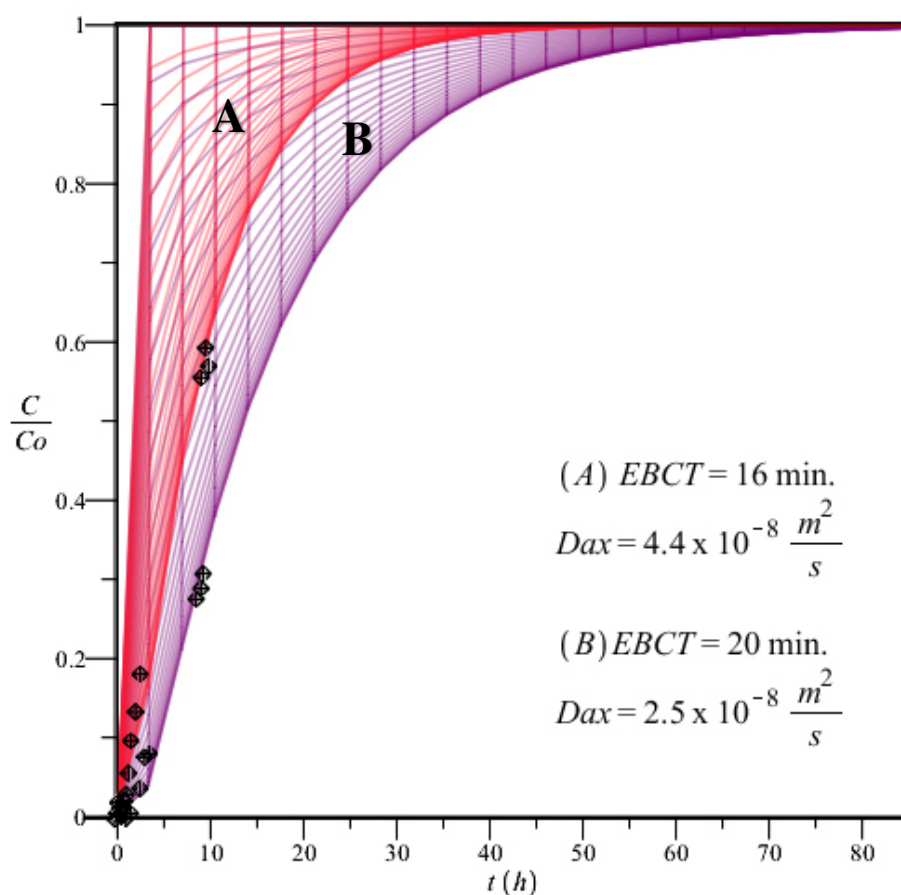


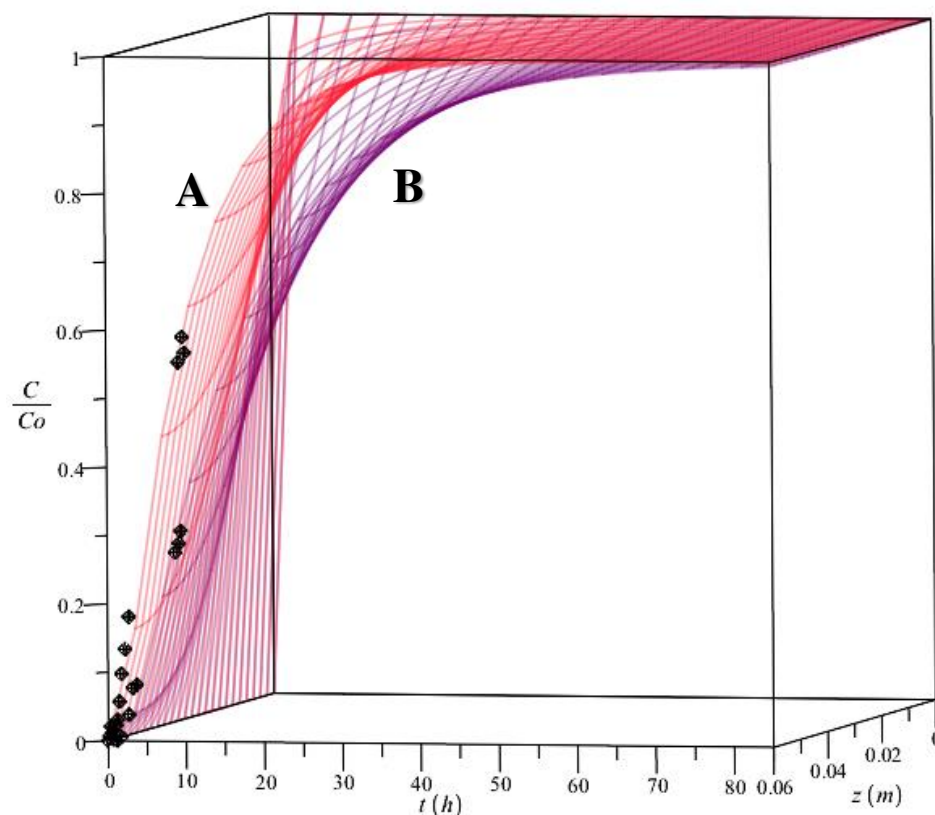


**Figura 14.** Simulación de curvas de rompimiento de la mezcla binaria equimolar de Cu (II) 0.25 meq/L y Pb (II) 0.25 meq/L (A y B respectivamente) para un tiempo de contacto de cama vacía de 18 min. con un por ciento hueco de 36, un radio de partícula de 0.38 mm, coeficiente de transferencia de masa externa de  $2.7 \times 10^{-12}$  m/s, capacidad máxima de adsorción de 1.389 y 1.241 meq/g para Cu (II) y Pb (II) respectivamente y parámetros de equilibrio a estas condiciones.

El área por encima de la curva de rompimiento nos indica la cantidad de iones metálicos adsorbidos por unidad de peso del adsorbente ( $q$ , mg/g) (Ec. 18) tanto de cobre (A) como de plomo (B). En esta figura es posible apreciar que la columna adsorbe mayor cantidad de plomo que de cobre a estas condiciones de operación de forma análoga a lo observado en el estudio realizado en lote.

La figura 15 muestra los resultados obtenidos de las curvas de rompimiento simuladas del Cu (II) en la mezcla binaria con Pb (II) en la salida de la columna para diferentes tiempos de contacto de cama vacía (EBCT por sus siglas en inglés) con una concentración de Cu (II) de 0.5 meq/L y de 0.25 meq/L de Pb (II) además de la simulación matemática de las curvas de rompimiento a lo largo de toda la columna empacada con RCM a diferentes tiempos.

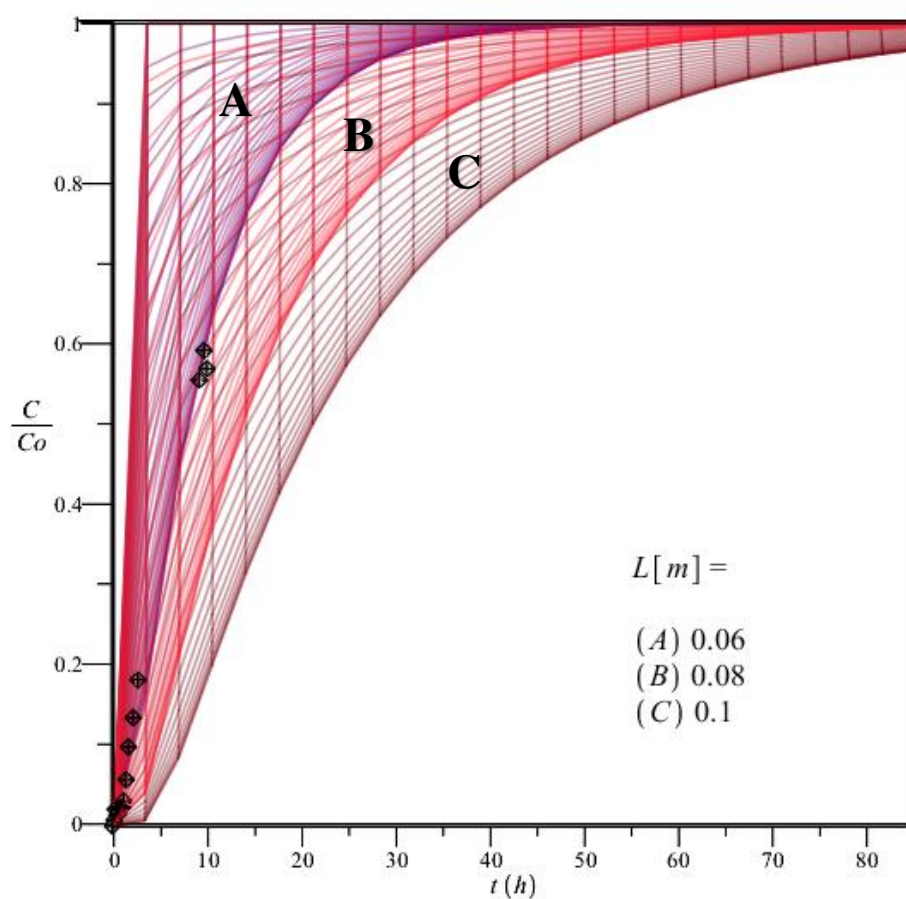




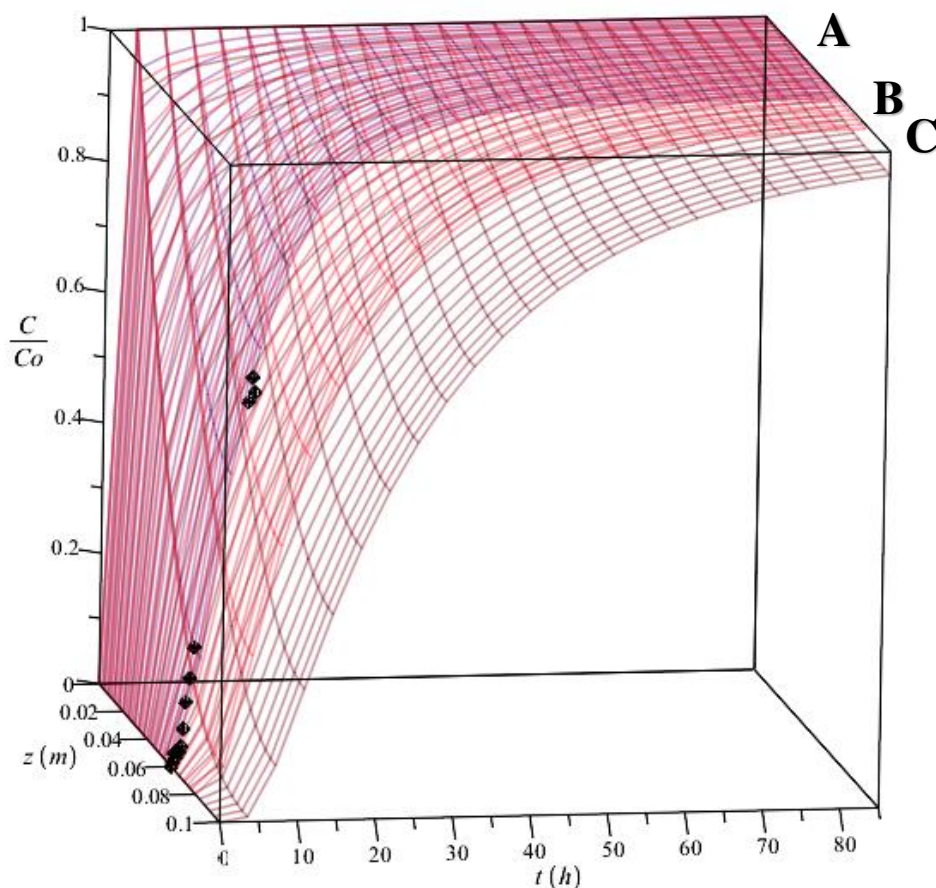
**Figura 15.** Simulación de curvas de rompimiento de la mezcla binaria de Cu (II) 0.5 meq/L en la mezcla binaria con Pb (II) 0.25 meq/L para diferentes tiempos de contactos de cama vacía con un porcentaje hueco de 36, un radio de partícula de 0.38 mm, coeficiente de transferencia de masa externa de  $2.7 \times 10^{-11}$  m/s, capacidad máxima de adsorción de 1.389 meq/g y parámetros de equilibrio a estas condiciones.

Para un mayor tiempo de contacto, donde se permite una mayor interacción entre los iones y los sitios activos de la superficie del adsorbente, existe una mayor cantidad de iones adsorbidos. Entonces, a una velocidad de flujo alta, la solución de adsorbato sale de la columna antes de que se produzca el equilibrio.

En la figura 16 se simulan las curvas de rompimiento de Cu (II) en la mezcla binaria con Pb (II) en la salida de la columna para diferentes longitudes de columna con una concentración de Cu (II) de 0.5 meq/L y de 0.25 meq/L de Pb (II) además de la simulación matemática de las curvas de rompimiento a lo largo de toda la columna empacada con RCM a diferentes tiempos para una EBCT de 16 min.



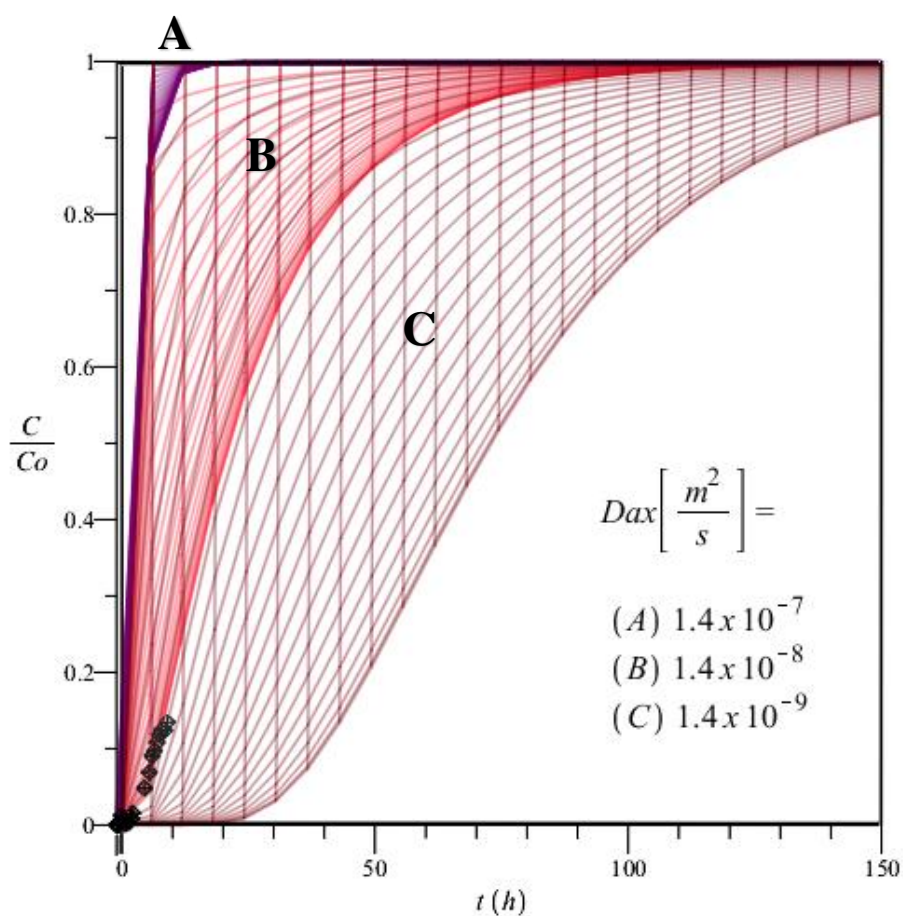


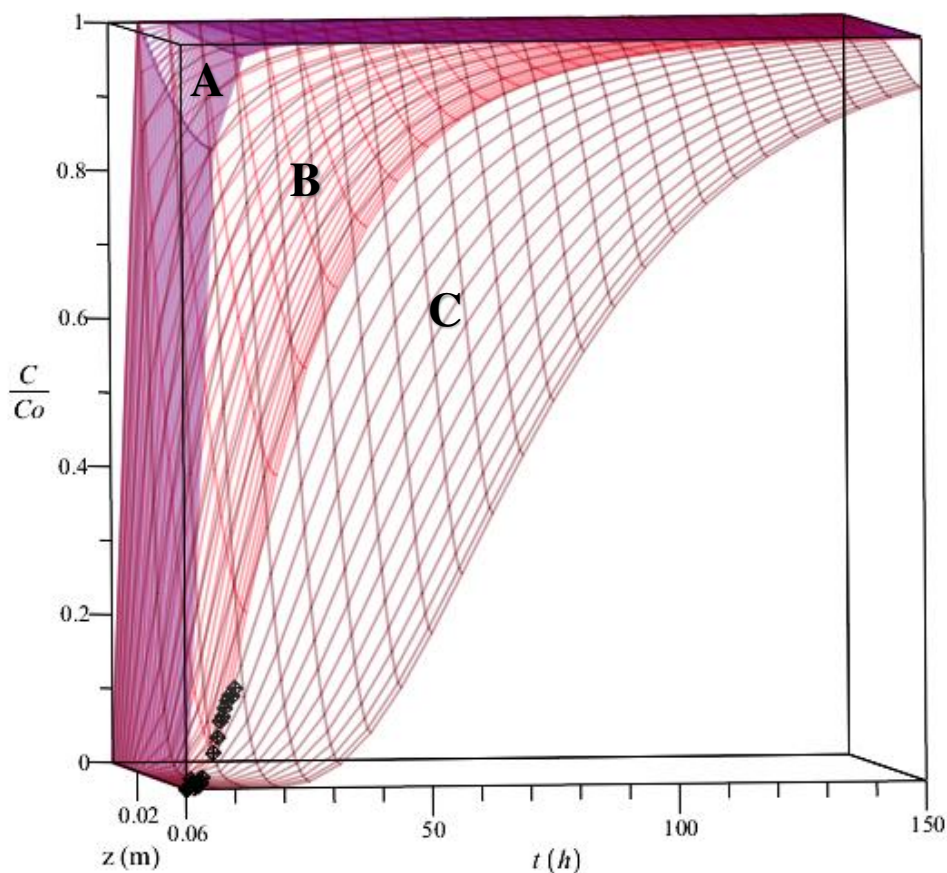


**Figura 16.** Simulación de curvas de rompimiento de la mezcla binaria de Cu (II) 0.5 meq/L en la mezcla binaria con Pb (II) 0.25 meq/L con tiempo de contacto de cama bacía (EBCT) de 16 min. con un porcentaje hueco de 36, un radio de partícula de 0.38 mm, coeficiente de transferencia de masa externa de  $2.7 \times 10^{-11}$  m/s, capacidad máxima de adsorción de 1.389 meq/g y parámetros de equilibrio a estas condiciones.

La columna empacada se satura en menos tiempo para alturas de cama más pequeñas; menor altura del lecho corresponde a una menor cantidad de adsorbente. En consecuencia, se espera una capacidad de adsorción más pequeña (área sobre la curva) y un aumento en la velocidad de adsorción de iones.

En las figuras 17 y 18 se simulan diferentes curvas de rompimiento de Cu (II) y Pb (II) respectivamente en la salida de la columna para diferentes valores del coeficiente de dispersión axial para concentraciones de Cu (II) de 0.5 meq/L y Pb (II) de 0.25 meq/L además de la simulación matemática de las curvas de rompimiento a lo largo de toda la columna empacada con RCM a diferentes tiempos para una EBCT de 18 min.

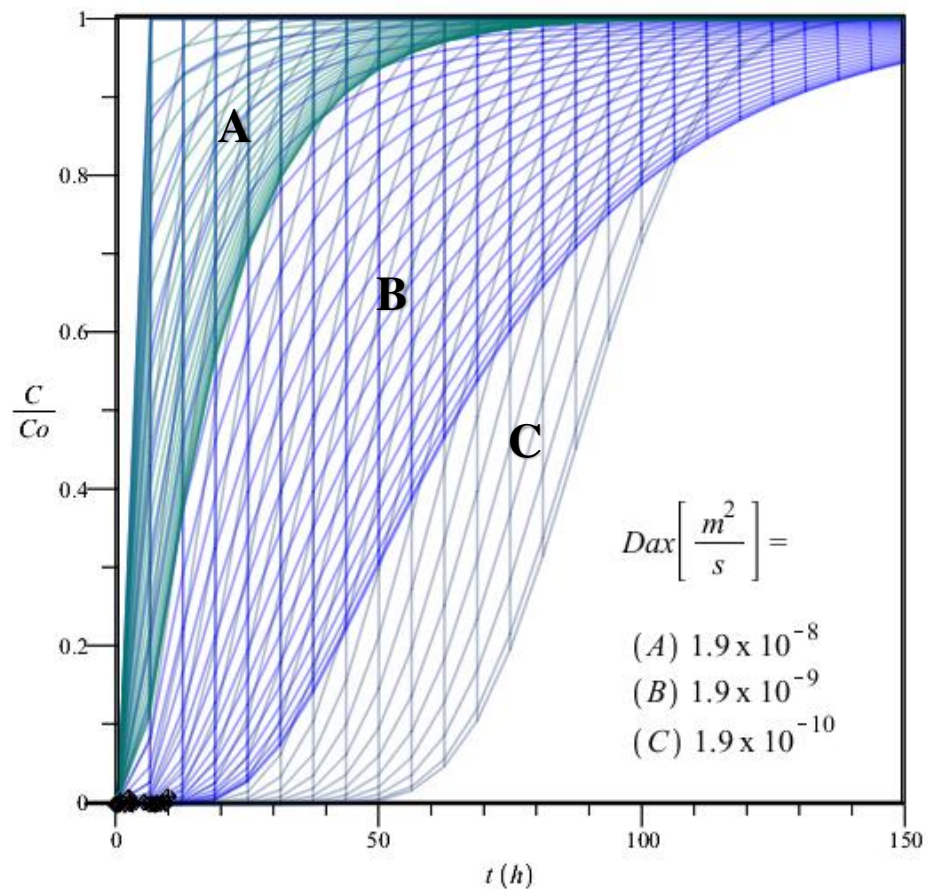




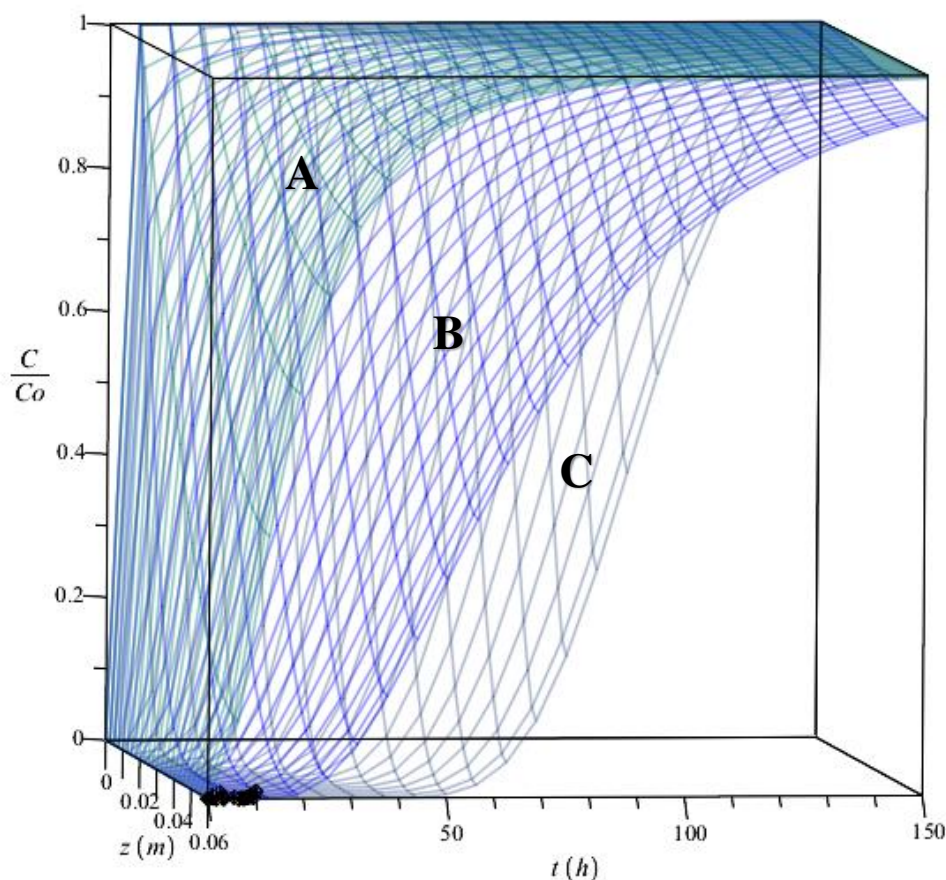
**Figura 17.** Simulación de curvas de rompimiento de Cu (II) para diferentes coeficientes de dispersión axial, en una mezcla binaria equimolar de 0.25 meq/L con Pb (II) para un tiempo de contacto de cama vacía de 18 min. con un porcentaje hueco de 36, un radio de partícula de 0.38 mm, coeficiente de transferencia de masa externa de  $2.7 \times 10^{-12}$  m/s, capacidad máxima de adsorción de 1.389 meq/g y parámetros de equilibrio a estas condiciones.

La dispersión axial (esto incluye tanto la difusión molecular como la "difusión Eddy" o difusión por turbulencia) es uno de los tres mecanismos responsables de la ampliación de los perfiles de concentración en adsorbedores de lecho fijo. Los otros dos mecanismos importantes son la resistencia de

transferencia de masa externa en fase fluida y la resistencia de transferencia de masa interna (fase sólida)<sup>81</sup>.







**Figura 18.** Simulación de curvas de rompimiento de Pb (II) para diferentes coeficientes de dispersión axial, en una mezcla binaria equimolar de 0.25 meq/L con Cu (II) para un tiempo de contacto de cama vacía de 18 min. con un porcentaje hueco de 36, un radio de partícula de 0.38 mm, coeficiente de transferencia de masa externa de  $2.7 \times 10^{-12}$  m/s, capacidad máxima de adsorción de 1.241 meq/g y parámetros de equilibrio a estas condiciones.

El efecto que produce la dispersión axial tiene un muy marcado significado al inicio de las curvas de rompimiento (cola) lo cual es apreciado de forma muy clara tanto para el cobre (Fig. 17) como para el plomo (Fig. 18). Esto es, a mayor valor, más grande la pendiente en la cola de la curva, aunque esto no signifique necesariamente que se alcance el equilibrio en menor tiempo (Fig. 18 curva B).

## CONCLUSIONES

- Los residuos sólidos de café modificados químicamente con ácido cítrico fueron capaces de remover de manera eficiente el cobre y plomo presentes en soluciones acuosas, de acuerdo con las capacidades de adsorción monocomponentes obtenidas de 1.46 y 1.18 meq/g, respectivamente. Los RCM mostraron capacidades de adsorción mayores a las reportadas por otros investigadores mediante el uso de cascarilla de café, granos de café tostados y carbón activado granular.

- Los grupos carboxílicos e hidroxílicos fueron identificados como los principales grupos funcionales en la superficie de los RCM mediante el uso de la espectroscopia infrarroja atenuada de transformada de Fourier.

- La caracterización fisicoquímica del RCM mostró que este material tiene una naturaleza ácida, con un  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  de 2,97 y una preponderancia de sitios de tipo carboxilo e hidroxilo. Los experimentos revelaron que principalmente los protones presentes en los grupos carboxilo y no los iones de los micronutrientes de la estructura adsorbente se intercambian con los iones metálicos en solución

acuosa, lo que confirma que el principal mecanismo de adsorción de Pb (II) y Cu (II) en la RCM es intercambio de iones.

- El mecanismo de adsorción fue atribuido al intercambio iónico entre los iones hidrógeno presentes en la biomasa, y los iones cobre y plomo presente en la solución acuosa.

- La cuantificación de los iones intercambiables reveló que el orden de intercambio es el siguiente:  $H^+ \gg Ca^{+2} > Mg^{+2} > Na^+ > K^+$ . Los resultados mostraron que el ion intercambiable principal es el protón, tanto en las adsorciones individuales como en las binarias.

- Las isothermas de adsorción de cobre y plomo fueron descritas mediante cuatro modelos (Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson e intercambio iónico) para sistema individuales y competitivas. De acuerdo con los valores obtenidos del porcentaje de desviación promedio de cada modelo, el modelo de intercambio iónico presenta un mejor ajuste de las isothermas de adsorción, tanto individuales como multicomponente. De acuerdo con los valores del factor de separación obtenidos, el intercambio se realiza casi exclusivamente con protones debido a que existe una mayor concentración de hidrógeno que de calcio en la superficie del adsorbente. Asimismo, los factores de separación fueron mayores a la unidad en la adsorción de los dos iones metálicos estudiados, indicando que los residuos sólidos de café modificados tienen una mayor afinidad por los metales pesados que por los iones que se encuentran previamente adsorbidos en el adsorbente (e.g., calcio, magnesio, sodio, potasio).

- Los residuos sólidos de café modificados químicamente con ácido cítrico, fueron capaces de remover cobre y plomo presentes en soluciones acuosas multicomponentes para diferentes concentraciones. Las capacidades de biosorción obtenidas fueron de 1.389 y 1.241 meq/g para la adsorción multicomponente, para Cu (II) y Pb (II), respectivamente mostrando capacidades de adsorción mayores a las reportadas por otros investigadores.

- El modelo de adsorción multicomponente en lote propuesto por intercambio iónico en este trabajo es un modelo fenomenológico que considera la química de la superficie del adsorbente que interactúa con la fase líquida, los otros modelos son empíricos y han sido generalmente utilizados para describir la adsorción en fase líquida. El modelado fenomenológico proporciona una vía para comprender y cuantificar el proceso de adsorción para un sistema único, binario, ternario o de más componentes.

- Se obtuvo un modelo matemático para describir tanto la adsorción monocomponentes como multicomponente en columna empacada con RCM que depende intrínsecamente de parámetros propios que se obtienen en el estudio realizado de adsorción en lote y que se utilizó para simular curvas de rompimiento variando el tiempo de contacto de cama vacía (EBCT), el largo de columna y la magnitud del coeficiente de dispersión axial desde el tiempo inicial de operación hasta la saturación. El modelo permitió apreciar características importantes del proceso de adsorción en columnas para un trabajo a futuro, como el coeficiente de transferencia de masa y el coeficiente de dispersión axial.



## BIBLIOGRAFIA

1. Srivastava, N. K. & Majumder, C. B. Novel biofiltration methods for the treatment of heavy metals from industrial wastewater. *J. Hazard. Mater.* **151**, 1–8 (2008).
2. Kaur, R., Singh, J., Khare, R. & Ali, A. Biosorption the Possible Alternative to Existing Conventional Technologies for Sequestering Heavy Metal Ions from Aqueous Streams : A Review Abstract : *Univers. J. Environ. Res. Technol.* **2**, 325–335 (2012).
3. Secretaría de Medio Ambiente y Recursos. En Materia de Aguas Residuales | Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales. (2003). Available at: <http://www.semarnat.gob.mx/leyes-y-normas/nom-aguas-residuales>.
4. Sawyer, C. N., McCarty, P. L. & Parkin, G. F. *Chemistry for Environmental Engineering and Science*. (McGraw-Hill, 2003).
5. Cordova, F. de J. C. Utilisation de tissu carbone activé biologiquement modifié par A. Ferrooxidans dans des procédés biologique et bioélectrochimique. <http://www.theses.fr> (Grenoble INPG, 2003).
6. Sud, D., Mahajan, G. & Kaur, M. P. Agricultural waste material as potential adsorbent for sequestering heavy metal ions from aqueous solutions - A review. *Bioresource Technology* **99**, 6017–6027 (2008).
7. Won, S. W., Kotte, P., Wei, W., Lim, A. & Yun, Y. Biosorbents for recovery of precious metals. *Bioresour. Technol.* **160**, 203–12 (2014).
8. Yu, J., Feng, L., Cai, X., Wang, L. & Chi, R. Adsorption of Cu<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> and Zn<sup>2+</sup> in a modified leaf fixed-bed column: competition and kinetics. *Environ. Earth Sci.* **73**, 1789–1798 (2015).
9. Lim, A. P. & Aris, A. Z. A review on economically adsorbents on heavy metals removal in water and wastewater. *Rev. Environ. Sci. Bio/Technology* **13**, 163–181 (2014).
10. Demirbas, A. Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: A review. *J. Hazard. Mater.* **157**, 220–229 (2008).

11. Pagnanelli, F., Esposito, A. & Vegliò, F. Multi-metallic modelling for biosorption of binary systems. *Water Res.* **36**, 4095–4105 (2002).
12. Kumaraswamy, K., Dhananjanyulu, B. V., Vijetha, P. & Siva Jagadish Kumar, M. Removal of zinc from aqueous solution using coffee industry waste. *Int. J. Pharma Bio Sci.* **5**, (2014).
13. Boeriu, C. G., Bravo, D., Gosselink, R. J. A. & Van Dam, J. E. G. Characterisation of structure-dependent functional properties of lignin with infrared spectroscopy. *Ind. Crops Prod.* **20**, 205–218 (2004).
14. Chakar, F. S. & Ragauskas, A. J. Review of current and future softwood kraft lignin process chemistry. *Ind. Crops Prod.* **20**, 131–141 (2004).
15. Chabannes, M. *et al.* In situ analysis of lignins in transgenic tobacco reveals a differential impact of individual transformations on the spatial patterns of lignin deposition at the cellular and subcellular levels. *Plant J.* **28**, 271–282 (2001).
16. Rowe, J. W. Extractives in eastern hardwoods : a review. *Gen. Tech. Rep. FPL-18. Madison, WI U.S. Dep. Agric. For. Serv. For. Prod. Lab.* 67 p. **018**, (1979).
17. Park, D., Yun, Y. S. & Park, J. M. The past, present, and future trends of biosorption. *Biotechnology and Bioprocess Engineering* **15**, 86–102 (2010).
18. Dhankhar, R. & Hooda, A. Fungal biosorption-an alternative to meet the challenges of heavy metal pollution in aqueous solutions. *Environmental Technology* **32**, 467–491 (2011).
19. Oyedele, O. A. & Osinfade, G. B. Removal of copper (II), iron (III) and lead (II) ions from Mono-component Simulated Waste Effluent by Adsorption on Coconut Husk. *African J. Environ. Sci. Technol.* **4**, 382–387 (2010).
20. Amuda, O. S., Giwa, A. A. & Bello, I. A. Removal of heavy metal from industrial wastewater using modified activated coconut shell carbon. *Biochem. Eng. J.* **36**, 174–181 (2007).
21. Kanwal, F., Rehman, R., Anwar, J. & Mahmud, T. Adsorption studies of cadmium (II) using novel composites of polyaniline with rice husk and saw dust of Eucalyptus camaldulensis. *Electron. J. Environ. Agric. Food Chem.* **10**, 2972–2985 (2011).
22. Foo, K. Y. & Hameed, B. H. Utilization of rice husks as a feedstock for preparation of activated carbon by microwave induced KOH and K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> activation. *Bioresour. Technol.* **102**, 9814–9817 (2011).
23. Issabayeva, G., Aroua, M. K. & Sulaiman, N. M. Study on palm shell activated carbon adsorption capacity to remove copper ions from

- aqueous solutions. *Desalination* **262**, 94–98 (2010).
24. Farinella, N. V, Matos, G. D. & Arruda, M. A. Z. Grape bagasse as a potential biosorbent of metals in effluent treatments. *Bioresour. Technol.* **98**, 1940–1946 (2007).
  25. Senthil Kumar, P. *et al.* Adsorption of metal ions onto the chemically modified agricultural waste. *Clean - Soil, Air, Water* **40**, 188–197 (2012).
  26. Sen, T. K., Mohammad, M., Maitra, S. & Dutta, B. K. Removal of cadmium from aqueous solution using castor seed hull: A kinetic and equilibrium study. *Clean - Soil, Air, Water* **38**, 850–858 (2010).
  27. Chamorthy, S., Seo, C. W. & Marshall, W. E. Adsorption of selected toxic metals by modified peanut shells. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **76**, 593–597 (2001).
  28. Oliveira, W. E., Franca, A. S., Oliveira, L. S. & Rocha, S. D. Untreated coffee husks as biosorbents for the removal of heavy metals from aqueous solutions. *J. Hazard. Mater.* **152**, 1073–1081 (2008).
  29. Boonamnuayvitaya, V., Chaiya, C., Tanthapanichakoon, W. & Jarudilokkul, S. Removal of heavy metals by adsorbent prepared from pyrolyzed coffee residues and clay. *Sep. Purif. Technol.* **35**, 11–22 (2004).
  30. Tokimoto, T., Kawasaki, N., Nakamura, T., Akutagawa, J. & Tanada, S. Removal of lead ions in drinking water by coffee grounds as vegetable biomass. *J. Colloid Interface Sci.* **281**, 56–61 (2005).
  31. Utomo, H. D. & Hunter, K. a. Adsorption of heavy metals by exhausted coffee grounds as a potential treatment method for waste waters. *e-Journal Surf. Sci. Nanotechnol.* **4**, 504–506 (2006).
  32. Kyzas, G. Z. Commercial coffee wastes as materials for adsorption of heavy metals from aqueous solutions. *Materials (Basel)*. **5**, 1826–1840 (2012).
  33. Dávila-Guzmán, N. E. *et al.* Copper Biosorption by Spent Coffee Ground: Equilibrium, Kinetics, and Mechanism. *CLEAN - Soil, Air, Water* **41**, 557–564 (2013).
  34. Davila-Guzman, N. E. *et al.* Studies of Adsorption of Heavy Metals onto Spent Coffee Ground: Equilibrium, Regeneration, and Dynamic Performance in a Fixed-Bed Column. *Int. J. Chem. Eng.* **2016**, 1–11 (2016).
  35. Cerino-Córdova, F. J. *et al.* Biosorption of Cu(II) and Pb(II) from aqueous solutions by chemically modified spent coffee grains. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* **10**, 611–622 (2013).

36. Cerino-Córdova, F. J. *et al.* ERRATUM: Biosorption of Cu(II) and Pb(II) from aqueous solutions by chemically modified spent coffee grains. *International Journal of Environmental Science and Technology* **10**, 611–622 (2013).
37. Murthy, P. S. & Madhava Naidu, M. Sustainable management of coffee industry by-products and value addition - A review. *Resour. Conserv. Recycl.* **66**, 45–58 (2012).
38. Mussatto, S. I., Machado, E. M. S., Martins, S. & Teixeira, J. a. Production, Composition, and Application of Coffee and Its Industrial Residues. *Food and Bioprocess Technology* **4**, 661–672 (2011).
39. OIC. Total exports by all exporting countries In thousand 60kg bags Total exports by all exporting countries In thousand 60kg bags. 2–4 (2019).
40. Kondamudi, N., Mohapatra, S. K. & Misra, M. Spent coffee grounds as a versatile source of green energy. *J. Agric. Food Chem.* **56**, 11757–11760 (2008).
41. Liu, K. & Price, G. W. Evaluation of three composting systems for the management of spent coffee grounds. *Bioresour. Technol.* **102**, 7966–74 (2011).
42. Utomo, H. D. & Hunter, K. a. Particle concentration effect: adsorption of divalent metal ions on coffee grounds. *Bioresour. Technol.* **101**, 1482–6 (2010).
43. Chou, W., Wang, C., Huang, K., Chang, Y. & Shu, C. Investigation of indium ions removal from aqueous solutions using spent coffee grounds. *Int. J. Phys. Sci.* **7**, 2445–2454 (2012).
44. Ballesteros, L. F., Teixeira, J. A. & Mussatto, S. I. Chemical, Functional, and Structural Properties of Spent Coffee Grounds and Coffee Silverskin. *Food Bioprocess Technol.* **7**, 3493–3503 (2014).
45. Mussatto, S. I. *et al.* Production, characterization and application of activated carbon from brewer's spent grain lignin. *Bioresour. Technol.* **101**, 2450–2457 (2010).
46. Kyzas, G. & Kostoglou, M. Green Adsorbents for Wastewaters: A Critical Review. *Materials (Basel)*. **7**, 333–364 (2014).
47. Wartelle, L. . & Marshall, W. . Citric acid modified agricultural by-products as copper ion adsorbents. *Adv. Environ. Res.* **4**, 1–7 (2000).
48. Zhu, B., Fan, T. & Zhang, D. Adsorption of copper ions from aqueous solution by citric acid modified soybean straw. *J. Hazard. Mater.* **153**, 300–308 (2008).
49. Papageorgiou, S. K., Katsaros, F. K., Kouvelos, E. P. & Kanellopoulos, N.

- K. Prediction of binary adsorption isotherms of Cu(2+), Cd(2+) and Pb(2+) on calcium alginate beads from single adsorption data. *J. Hazard. Mater.* **162**, 1347–54 (2009).
50. Sağ, Y., Kaya, a & Kutsal, T. Lead, copper and zinc biosorption from biocomponent systems modelled by empirical Freundlich isotherm. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **53**, 338–41 (2000).
51. VILAR, V., BOTELHO, C. & BOAVENTURA, R. U. I. *BIOSORPTION PERFORMANCE OF A BINARY METAL MIXTURE BY ALGAL BIOMASS: COLUMN EXPERIMENTS. Combined and Hybrid Adsorbents* (2006).
52. Swayampakula, K., Boddu, V. M., Nadavala, S. K. & Abburi, K. Competitive adsorption of Cu (II), Co (II) and Ni (II) from their binary and tertiary aqueous solutions using chitosan-coated perlite beads as biosorbent. *J. Hazard. Mater.* **170**, 680–689 (2009).
53. Tabaraki, R. & Nateghi, A. Multimetal biosorption modeling of Zn<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> and Ni<sup>2+</sup> by *Sargassum ilicifolium*. *Ecol. Eng.* **71**, 197–205 (2014).
54. Baig, K. S., Doan, H. D. & Wu, J. Multicomponent isotherms for biosorption of Ni<sup>2+</sup> and Zn<sup>2+</sup>. *Desalination* **249**, 429–439 (2009).
55. Langmuir, I. THE CONSTITUTION AND FUNDAMENTAL PROPERTIES OF SOLIDS AND LIQUIDS. PART I. SOLIDS. *J. Am. Chem. Soc.* **38**, 2221–2295 (1916).
56. Freundlich, H. New Conceptions in Colloidal Chemistry. *J. Chem. Educ.* **4**, 1202 (1927).
57. Hand, D. W., Loper, S., Ari, M. & Crittenden, J. C. Prediction of multicomponent adsorption equilibria using ideal adsorbed solution theory. *Environ. Sci. Technol.* **19**, 1037–1043 (1985).
58. Leodopoulos, C., Doulia, D., Gimouhopoulos, K. & Triantis, T. M. Single and simultaneous adsorption of methyl orange and humic acid onto bentonite. *Appl. Clay Sci.* **70**, 84–90 (2012).
59. Rathore, V. K., Dohare, D. K. & Mondal, P. Competitive adsorption between arsenic and fluoride from binary mixture on chemically treated laterite. *J. Environ. Chem. Eng.* **4**, 2417–2430 (2016).
60. Noroozi, B. & Sorial, G. A. Applicable models for multi-component adsorption of dyes: A review. *J. Environ. Sci.* **25**, 419–429 (2013).
61. Luo, X. *et al.* Synergic adsorption of acid blue 80 and heavy metal ions (Cu<sup>2+</sup>/Ni<sup>2+</sup>) onto activated carbon and its mechanisms. *J. Ind. Eng. Chem.* **27**, 164–174 (2015).
62. Sheindorf, C., Rebhun, M. & Sheintuch, M. A Freundlich-type

- multicomponent isotherm. *J. Colloid Interface Sci.* **79**, 136–142 (1981).
63. Gharin Nashtifan, S., Azadmehr, A. & Maghsoudi, A. Comparative and competitive adsorptive removal of  $\text{Ni}^{2+}$  and  $\text{Cu}^{2+}$  from aqueous solution using iron oxide-vermiculite composite. *Appl. Clay Sci.* **140**, 38–49 (2017).
  64. Chandra Srivastava, V., Deo Mall, I. & Mani Mishra, I. Modelling Individual and Competitive Adsorption of Cadmium(II) and Zinc(II) Metal Ions from Aqueous Solution onto Bagasse Fly Ash. *Sep. Sci. Technol.* **41**, 2685–2710 (2006).
  65. da Silva, M. G. C., Canevesi, R. L. S., Welter, R. a., Vieira, M. G. a. & da Silva, E. a. Chemical equilibrium of ion exchange in the binary mixture  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Ca}^{2+}$  in calcium alginate. *Adsorption* **21**, 445–458 (2015).
  66. Dávila-Guzmán, N. E., Cerino-Córdova, F. J., Rangel-Méndez, J. R. & Díaz-Flores, P. E. Batch and column biosorption of Cu (II) onto spent coffee ground: Equilibrium and dynamic modeling. in *AIChE Annual Meeting, Conference Proceedings* (2012).
  67. Das Graças Nunes Matos, M., Gouveia Diniz, V., De Abreu, C. A. M., Knoechelmann, A. & Da Silva, V. L. Bioadsorption and ion exchange of  $\text{Cr}^{3+}$  and  $\text{Pb}^{2+}$  solutions with algae. *Adsorption* **15**, 75–80 (2009).
  68. Kononova, O. N., Bryuzgina, G. L., Apchitaeva, O. V. & Kononov, Y. S. Ion exchange recovery of chromium (VI) and manganese (II) from aqueous solutions. *Arab. J. Chem.* (2015). doi:10.1016/j.arabjc.2015.05.021
  69. Volesky, B. & Holan, Z. R. Biosorption of heavy metals. *Biotechnol. Prog.* **11**, 235–250 (1995).
  70. Chong, K. H. & Volesky, B. Description of two-metal biosorption equilibria by Langmuir-type models. *Biotechnol. Bioeng.* **47**, 451–460 (1995).
  71. Sağ, Y., Kaya, A. & Kutsal, T. The simultaneous biosorption of Cu(II) and Zn on *Rhizopus arrhizus*: application of the adsorption models. *Hydrometallurgy* **50**, 297–314 (2002).
  72. Lin, L. C. & Juang, R. S. Ion-exchange equilibria of Cu(II) and Zn(II) from aqueous solutions with Chelex 100 and Amberlite IRC 748 resins. *Chem. Eng. J.* **112**, 211–218 (2005).
  73. Da Silva, E. A., Cossich, E. S., Tavares, C. R. G., Filho, L. C. & Guirardello, R. Modeling of copper(II) biosorption by marine alga *Sargassum* sp. in fixed-bed column. *Process Biochem.* **38**, 791–799 (2002).
  74. Ko, D. C., Porter, J. F. & McKay, G. Film-pore diffusion model for the fixed-bed sorption of copper and cadmium ions onto bone char. *Water*



- Res.* **35**, 3876–86 (2001).
75. Preetha, B. & Viruthagiri, T. Batch and continuous biosorption of chromium(VI) by *Rhizopus arrhizus*. *Sep. Purif. Technol.* **57**, 126–133 (2007).
  76. Dorado, A. D., Gamisans, X., Valderrama, C., Solé, M. & Lao, C. Cr(III) removal from aqueous solutions: a straightforward model approaching of the adsorption in a fixed-bed column. *J. Environ. Sci. Health. A. Tox. Hazard. Subst. Environ. Eng.* **49**, 179–86 (2014).
  77. Treybal, R. E. *Mass-transfer operations*. **2**, (1955).
  78. Xu, Z., Cai, J. & Pan, B. Mathematically modeling fixed-bed adsorption in aqueous systems. *J. Zhejiang Univ. Sci. A* **14**, 155–176 (2013).
  79. Crittenden, J. C., Trussell, R. R., Hand, D. W., Howe, K. J. & Tchobanoglous, G. *MWH's Water Treatment: Principles and Design*. (2012).
  80. Popa, M., Mamaliga, I., Petrescu, S., Teodora, E. & Tudose, I. Axial Dispersion Study in Fixed Bed Columns. *Rev. Chim.* **66**, 668–672 (2015).
  81. Cooney, D. O. the Importance of Axial Dispersion in Liquid-Phase Fixed-Bed Adsorption Operations. *Chem. Eng. Commun.* **110**, 217–231 (1991).
  82. Zhou, D., Zhang, L., Zhou, J. & Guo, S. Development of a fixed-bed column with cellulose/chitin beads to remove heavy-metal ions. *J. Appl. Polym. Sci.* **94**, 684–691 (2004).
  83. Cooney, D. O. *Adsorption Design for Wasterwater Treatment*. (1999).
  84. Escudero, C., Poch, J. & Villaescusa, I. Modelling of breakthrough curves of single and binary mixtures of Cu(II), Cd(II), Ni(II) and Pb(II) sorption onto grape stalks waste. *Chem. Eng. J.* **217**, 129–138 (2013).
  85. Saadi, Z., Saadi, R. & Fazaeli, R. Fixed-bed adsorption dynamics of Pb ( II ) adsorption from aqueous solution using nanostructured  $\gamma$  -alumina. *J. Nanostructure Chem.* **48**, 2–8 (2013).
  86. Fournel, L., Mocho, P., Brown, R. & Le Cloirec, P. Modeling breakthrough curves of volatile organic compounds on activated carbon fibers. *Adsorption* **16**, 147–153 (2010).
  87. Yun, Y. S., Park, D., Park, J. M. & Volesky, B. Biosorption of trivalent chromium on the brown seaweed biomass. *Environ. Sci. Technol.* **35**, 4353–4358 (2001).
  88. Bernardo, G. R. R., Rene, R. M. J. & Alfaro-De la, A. D. la T. Chromium (III) uptake by agro-waste biosorbents: Chemical characterization, sorption-desorption studies, and mechanism. *J. Hazard. Mater.* **170**, 845–

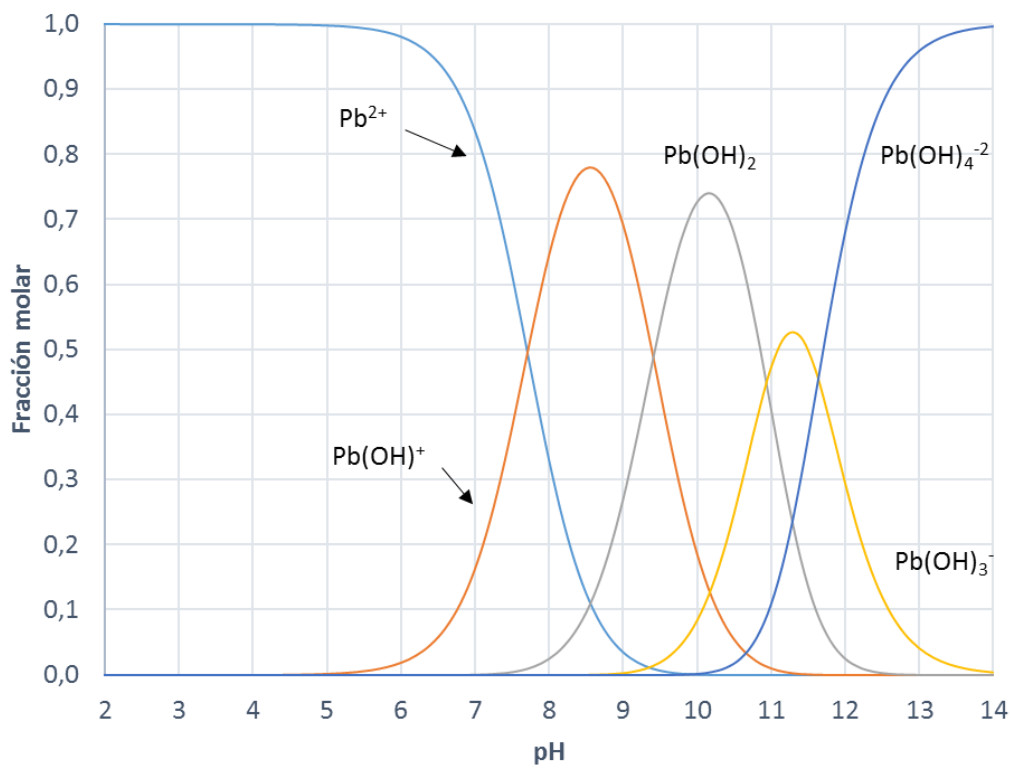
- 854 (2009).
89. The Perkin-Elmer Corporation. AY-2 - Analysis of Soils: Exchangeable Cations. in *Analytical Methods for Atomic Absorption Spectroscopy* 134–135 (1996).
  90. Cerino-Córdova, F. J. *et al.* Biosorption of Cu(II) and Pb(II) from aqueous solutions by chemically modified spent coffee grains. *International Journal of Environmental Science and Technology* **10**, 611–622 (2013).
  91. Ofomaja, A. E., Naidoo, E. B. & Modise, S. J. Removal of copper(II) from aqueous solution by pine and base modified pine cone powder as biosorbent. *J. Hazard. Mater.* **168**, 909–17 (2009).
  92. García-Reyes, R. & Rangel-Méndez, J. Biosorption of Chromium ( III ) by agro waste-materials : characterization , sorption-desorption studies , mechanism , and adsorption kinetics experiments. (2009).
  93. Webb, M. H. Eccles and S. Hunt (eds). Immobilisation of ions by biosorption. Ellis Horwood Ltd, Chichester, 1986; 266pp, £32.50. *J. Appl. Toxicol.* **7**, 353–353 (1987).
  94. Brown, T. L. (Theodore L. *Chemistry : the central science*. (Pearson Prentice Hall, 2006).
  95. Pujol, D. *et al.* The chemical composition of exhausted coffee waste. *Ind. Crops Prod.* **50**, 423–429 (2013).
  96. Schiewer, S. & Volesky, B. Modeling of the proton-metal ion exchange in biosorption. *Environ. Sci. Technol.* **29**, 3049–58 (1995).
  97. An, H. Crab shell for the removal of heavy metals from aqueous solution. *Water Res.* **35**, 3551–3556 (2001).
  98. Vaughan, T., Seo, C. W. & Marshall, W. E. Removal of selected metal ions from aqueous solution using modi ® ed corncobs. *J. Bioresource Technol.* **78**, 133–139 (2001).
  99. Quiminet. No Title. Available at:  
<http://www.quiminet.com/productos/resinas-amberlite-200-c-85614873488/precios.htm>.
  100. Minamisawa, M., Minamisawa, H., Yoshida, S. & Takai, N. Adsorption behavior of heavy metals on biomaterials. *J. Agric. Food Chem.* **52**, 5606–5611 (2004).
  101. Fei, Q. & Bei, W. Single- and multi-component adsorption of Pb, Cu, and Cd on peat. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* **78**, 265–9 (2007).
  102. Hossain, M. A. *et al.* Competitive adsorption of metals on cabbage waste from multi-metal solutions. *Bioresour. Technol.* **160**, 79–88 (2014).



## Apéndices

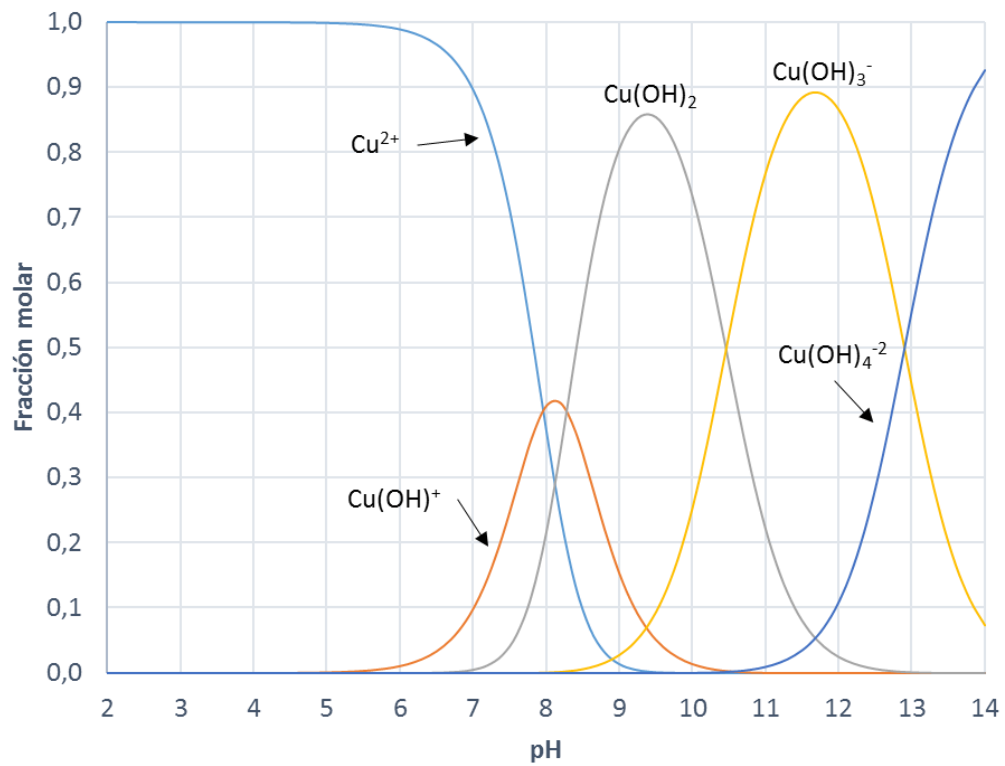
### APÉNDICE A: DIAGRAMAS DE ESPECIACIÓN

El diagrama de especiación del Pb (II) que se presenta en la Fig. A.1 muestra que el  $\text{Pb}^{2+}$  es la especie predominante a pH menores de 6 y que el Pb (II) se empieza a precipitar como  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  a pH mayores de 7 a una concentración de 1 mM de  $\text{Pb}^{2+}$ .



**Figura A.1.** Diagrama de especiación de Pb (II) a 1 mM.

La Figura A.2 muestra que el  $Cu^{2+}$  es la especie predominante a pH menores de 6 a una concentración de 1 mM de  $Cu^{2+}$ .



**Figura A.2.** Diagrama de especiación de Cu (II) a 1 mM.

## APÉNDICE B: MÉTODO NUMÉRICO DE CRANK – NICHOLSON

Existen métodos implícitos de diferencias finitas para resolver ecuaciones diferenciales parciales parabólicas. Estos métodos requieren que resolvamos un sistema de ecuaciones para determinar los valores aproximados de  $X$  en la  $(j + 1)$  – ésima línea de tiempo. Los métodos implícitos no experimentan problemas de inestabilidad. El algoritmo consiste en reemplazar la segunda derivada parcial en la ecuación 20 por un promedio de dos cocientes de diferenciales centrales, uno evaluado en  $t$  y el otro en  $t + k$ .

$$\begin{aligned} & \frac{D_{ax}}{2} \left[ \frac{X(z+h,t) - 2X(z,t) + X(z-h,t)}{h^2} + \frac{X(z+h,t+k) - 2X(z,t+k) + X(z-h,t+k)}{h^2} \right] \\ &= v \left[ \frac{X(z+h,t) - X(z,t)}{h} \right] + \frac{X(z,t+k) - X(z,t)}{k} + \frac{q_{max}}{C_o} \left( \frac{1-\epsilon}{\epsilon} \right) \frac{3 k_f}{R} \left( X(z,t) - \frac{X(z,t)}{a X(z,t) + b} \right) \end{aligned}$$

Siendo  $a = 1 - \alpha_{M1}^{M2}$  y  $b = (\alpha_{M1}^H - \alpha_{M1}^{M2})X_H + \alpha_{M1}^{M2}$ .

Lo cual puede escribirse de la siguiente manera:

$$X_{(i-1,j+1)} - \left( 2 + \frac{2h^2}{k D_{ax}} \right) X_{(i,j+1)} + X_{(i+1,j+1)} = \left( \frac{2vh}{D_{ax}} - 1 \right) X_{(i+1,j)}$$

$$+ \left( 2 - \frac{1}{D_{ax}} \left( 2vh - \frac{2h^2}{k} + \frac{6h^2 q_{max}}{C_o} \left( \frac{1-\epsilon}{\epsilon} \right) \frac{k_f}{R} \left( 1 - \frac{1}{a X_{(i,j)} + b} \right) \right) \right) X_{(i,j)} - X_{(i-1,j)}$$

Por cada valor seleccionado de  $j$ , la ecuación anterior en diferencias para  $i = 1, 2, \dots, n-1$  da  $n-1$  ecuaciones con  $n-1$  incógnitas  $X_{(i,j+1)}$ . Debido a las condiciones de frontera prescritas, los valores de  $X_{(i,j+1)}$  son conocidas para  $i = 0$  y para  $i = n$ .